

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол № _____ засідання кафедри
від «_____» _____ 2023 р.

**КАРБЕН-МЕТАЛ-АМІДНІ КОМПЛЕКСИ З
ТЕРМОАКТИВОВАНОЮ СПОВІЛЬНЕНОЮ
ФЛУОРЕСЦЕНЦІЄЮ В СИНІХ ОРГАНІЧНИХ
СВІТЛОДІОДАХ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студентки спеціальності 105
Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»
Койдан Анастасії Антонівни

Науковий керівник від кафедри
завідувач кафедри нанофізики
конденсованих середовищ
д.ф.-м.н., проф.
Скришевський Валерій Антонович

Робота виконана в Кавендішській лабораторії
Кембриджського університету, Англія
Під керівництвом проф. **Ніл Грінхем**

Оцінка захисту роботи

Київ 2023 р.

Анотація

Койдан А.А. Карбен-метал-амідні комплекси з термоактивованою сповільненою флуоресценцією в синіх органічних світлодіодах. – Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

В даній роботі досліджено фотофізичні властивості карбен-метал-амідного комплексу зі сповільненою термоактивованою флуоресценцією та використання його як емісійного шару при виготовленні органічних синіх світлодіодів. Пояснено принцип термоактивованої сповільненої флуоресценції. Надамо опис методів підготовки зразків з карбен-метал-амідним комплексом, які в подальшому використано як емісійний шар у виготовлених світлодіодах. Досліджено зразки як з використанням 100% карбен-метал-амідного комплексу, так і з додаванням речовини DPPO. Описано принципи методів вимірювання абсорбційних та фотолюмінесцентних спектрів за допомогою спектрофотометра та флуориметра, відповідно. Детально розглянуто метод визначення ефективного квантового виходу фотолюмінесценції та визначення тривалості флуоресценції досліджуваних емісійних речовин. Описано вибір архітектури та процес виготовлення органічних світлодіодів методом термічного вакуумного напилення. Представлено основні характеристики виготовлених приладів, такі як: вольт-амперна характеристика, залежність яскравості випромінювання приладу від напруги, ефективність світлодіодів за струмом та потужністю. Встановлено, що дані прилади випромінюють в діапазоні від блакитного до темно-синього світла, залежно від архітектури приладу. Зовнішня квантова ефективність виготовлених приладів становить 11-13%, що вважається високим, оскільки максимальна досягнута на даний час зовнішня ефективність синіх органічних світлодіодів на основі карбен-метал-амідних комплексів становить 17-21%. Результати досліджень підтверджують перспективність дослідження і використання даних органічних речовин для створення високоефективних синіх органічних світлодіодів.

Ключові слова: сині органічні світлодіоди; карбен-метал-амідні комплекси; термоактивована сповільнена флуоресценція; абсорбційна та фотолюмінесцентна спектроскопія; термічне вакуумне напилення; ефективний квантовий вихід фотолюмінесценції; тривалість флуоресценції; електролюмінесценція; зовнішня квантова ефективність органічного світлодіода.

Зміст

Список скорочень	4
Вступ	5
1 Огляд літератури	7
2 Карбен-метал-амідні комплекси як емісійний шар в OLEDs	10
3 Підготовка органічного люмінесцентного матеріалу для дослідження його фотофізичних властивостей	13
3.1 Обробка розчинів	13
3.2 Створення твердих плівок методом термічного вакуумного напилення	14
4 Методи вимірювання фотофізичних властивостей органічного випромінювача	17
4.1 Реєстрація абсорбційних спектрів	17
4.2 Реєстрація спектрів фотолюмінесценції	19
4.3 Визначення ефективного квантового виходу фотолюмінесценції	23
4.4 Визначення тривалості флуоресценції	26
5 Виготовлення органічних світлодіодів	31
6 Результати	34
6.1 Результати досліджень органічного люмінесцентного матеріалу	34
6.2 Результати досліджень виготовлених органічних світлодіодів	41
Висновки	46
Список використаної літератури	51
Додаток	52

Список скорочень

OLED (Light-Emitting Diode) – органічний світлодіод.

PLQY (Photoluminescence Quantum Yield) – ефективний квантовий вихід фотолюмінесценції.

TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) – Термоактивована сповільнена флуоресценція.

CMA (Carbene-metal-amids) – карбен-метал-аміди.

UV-Vis (Ultraviolet-Visible) – ультрафіолет-видимий діапазон.

CT (Charge Transfer complex) – комплекс з переносом заряду.

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) – найвища зайнята молекулярна орбіталь.

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) – найнижча незайнята молекулярна орбіталь.

CAAC (Cyclic(alkyl)(amino)carbenes) – циклічні(алкіл)(аміно)карбени.

EQE (External Quantum Efficiency) – зовнішня квантова ефективність.

TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting) – корельований у часі підрахунок поодиноких фотонів.

ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) – камера на основі приладу із зарядовим зв'язком з попереднім підсиленням зображення.

ETL (Electron Transport Layer) – шар матеріалу для транспортування електронів.

Вступ

Протягом останніх двох десятиліть органічні світлодіоди (Organic Light-emitting Diodes – OLEDs) широко вивчалися як потенційні прилади для повноколірових плоских дисплеїв і джерел освітлення [1]. OLED привертають великий інтерес і мають потенціал замінити традиційну неорганічну технологію. OLED привабливі з багатьох причин, а саме: вони можуть працювати при відносно низькій напрузі керування; можуть відображати високу яскравість і широкі кути огляду; час відгуку може бути надзвичайно коротким, а споживання електроенергії може бути значно зменшено порівняно з неорганічними світловипромінюючими приладами. На відміну від неорганічних світлодіодів, які можна виготовляти лише на жорстких підкладках (наприклад на склі), органічні можна виготовляти на гнучких, таких як полімери, що, в свою чергу, сприяє зменшенню ваги отриманих приладів [2]. Повністю гнучкі OLEDs також можуть бути розроблені за допомогою методів обробки розчину, ставлячи, таким чином, особливо перспективними завдяки потенціалу низьковартісного виготовлення великої площі та сумісності з гнучкими пластиковими підкладками. Для повноколірного дисплея та білого освітлення важливо мати три основні кольори: червоний, зелений і синій. Однак, прогрес у синіх світлодіодах значно відстає від зелених і червоних. Це пов'язано з труднощами розробки синіх випромінювачів із високим квантовим виходом фотолюмінесценції, бажаною чистотою кольору та достатнім терміном служби. В даний час розробка матеріалів, які випромінюють глибокий синій колір, все ще є складною через велику власну ширину забороненої зони та проблеми стабільності, що, в свою чергу, стало важливим предметом дослідження [3].

Органічні світлодіоди мають демонструвати тривалу роботу без погіршення якості на рівні неорганічних. Тривалий час роботи продемонстровано при використанні OLEDs із зеленим і червоним випромінюванням.

На сьогоднішній день, основні люмінесцентні матеріали, що використовуються у випромінювальному шарі в органічних світлодіодах, включають традиційні флуоресцентні, фосфоресцентні матеріали та матеріали з термоактивованою сповільненою флуоресценцією (Thermally Activated Delayed Fluorescence – TADF) [4].

Зокрема, TADF матеріали мають меншу вартість та є менш забруднюючими порівняно з фосфоресцентними матеріалами. Проте, ця технологія все ще

вдосконалюється для отримання темно-синього випромінювання. Розроблено величезну кількість випромінювачів TADF, але більшість із них випромінювали лише небесно-блакитне світло.

Оскільки останні дослідження матеріалів з термоактивованою флуоресценцією вказують на перспективність їх використання в органічних світлодіодах для досягнення ефективних приладів з випромінюванням у синьому діапазоні, то метою даної роботи є дослідження фотофізичних властивостей нової органічної сполуки сімейства карбен-метал-амідів (Carbene-metal-amids – CMA). Дослідження полягає в реєстрації спектрів поглинання та фотолюмінесценції, щоб оцінити перспективу та ефективність використання даного органічного випромінювача в якості емісійного шару в OLEDs. Також важливо визначити час флуоресценції та проаналізувати ефективність випромінювання даної речовини перед створенням органічних світлодіодів. Завершальним етапом є виготовлення синіх органічних світлодіодів на основі CMA комплексу, їх подальше тестування і дослідження основних електричних та оптичних характеристик.

1 Огляд літератури

У флуоресцентних матеріалах люмінесценція здійснюється шляхом переходу екситона з синглетного збудженого стану в основний [5], у той час як люмінесценція фосфоресцентних матеріалів виникає в результаті переходу екситона з триплетного стану в основний [6]. TADF матеріали мають зовсім інший механізм люмінесценції, у якому перехід екситонів із триплетного збудженого стану в синглетний збуджений відбувається через зворотню інтеркомбінаційну конверсію (Reverse Inter-System Crossing – RISC), а далі зі збудженого синглетного стану в основний, внаслідок чого досягається перехід з випромінюванням [7, 8].

Ефективність випромінювання з синглетного стану, що виникає в результаті прямої рекомбінації заряду в органічних світлодіодах, обмежений 25%, решта 75% ефективності відповідає рекомбінації заряду на триплетних станах, які зазвичай не випромінюють при кімнатній температурі. Це можна пояснити за допомогою статистики спіно-орбітальних взаємодій, оскільки випадковий збуджений стан створює три можливі комбінації двох електронів із загальним спіновим числом $s = 1$ і лише одну комбінацію із загальним спіновим числом $s = 0$. Це, в свою чергу, відповідає ймовірності 25%, що електрони знаходяться на синглетному рівні ($s = 0$) і 75% – на триплетному рівні ($s = 1$), що генеруються при електричному збудженні. Це являє собою основний механізм втрати ефективності OLEDs, що викликало необхідність дослідження різних механізмів накопичення триплетів в органічних матеріалах. Найпоширенішим підходом до подолання цього обмеження є використання фосфоресцентних матеріалів, що містять важкі метали, які завдяки посиленому спіно-орбітальному зв'язку і роблять можливим випромінювальний перехід з триплетного стану [6]. Саме через це комплекси важких металів стали дуже популярними, оскільки вони дозволили досягати 100% внутрішньої квантової ефективності (Internal Quantum Efficiency – IQE) органічних світлодіодів.

Незважаючи на те, що матеріали на основі важких металів (переважно іридію або платини), безумовно, мають багато переваг при використанні в OLEDs, вони також виявляють такі основні недоліки: нестабільність (особливо в області синього випромінювання [9]), високовартість та можливу токсичність. Як наслідок, через їх економічну не вигідність вони є непридатними

для освітлювальної чи дисплейної промисловостей, які потребують високу якість та продуктивність. Крім того, існує потенціальне обмеження отримання великої кількості рідко-земельних елементів [10, 11].

TADF матеріали, як третє покоління органічних електролюмінесцентних матеріалів, мають багато переваг порівняно з іншими, такі як: 100% внутрішня квантова ефективність, відсутність легування важкими металами та уникнення дефіциту звичайних флуоресцентних і фосфоресцентних матеріалів. Таким чином, вони вважаються найбільш конкурентоспроможним органічними світловипромінюючими матеріалами і мають великі перспективи застосування в галузі виробництва органічних світлодіодів [8].

Термічно активована сповільнена флуоресценція, також відома як сповільнена флуоресценція (Delayed Fluorescence – DF) E-типу, була вперше описана в твердих солях урану Перріном у 1929 році [12], і пізніше, в 1941 році, Льюїсом – у розчинах флуоресцеїну [13]. У 1961 році Паркер і Хетчард також повідомили про DF E-типу в еозині та бензилі [14, 15], а в 1968 році TADF була обраною Вілкінсоном і Хорроксом для визначення сповільненої люмінесценції [16]. Цей відносно добре відомий механізм нещодавно був відновлений Адачі, який запропонував його як спосіб накопичення неемісійних триплетних збуджених станів в органічних світлодіодах [17]. Сповільнена флуоресценція E-типу — це процес, у якому перший збуджений синглетний стан заповнюється термічно активованим безвипромінювальним переходом із першого збудженого триплетного. Оскільки в цьому випадку заселеності синглетного і триплетного станів знаходяться в термічній рівновазі, то часи життя сповільненої флуоресценції та супутньої їй фосфоресценції рівні [18].

У механізмі TADF органічні молекули поглинають теплову енергію, щоб трансформувати неемісійні триплетні збуджені стани ($T1$) у синглетні збуджені ($S1$), які можуть емісійно релаксувати до основного стану. Енергетичний розрив між найнижчим $S1$ і найнижчим $T1$ (ΔEST) повинен бути мінімізований ($< 0,2$ eV) для ефективного випромінювання. Необхідний енергетичний розрив досягається шляхом розміщення просторово розділених і скручених донорних і акцепторних фрагментів, тобто TADF досягається переважно геометрією молекули [19].

Головним завданням при створенні TADF молекул є проектуванні молекулярної структури, яка забезпечує невелику різницю енергії між найнижчими

синглетним і триплетним станами, одночасно мінімізуючи внутрішню конверсію (Internal Conversion – IC) і зберігаючи високі виходи флуоресценції. Молекули з невеликим синглетно-триплетним розщепленням рівнів енергії відносно легко створити за допомогою ковалентно зв'язаних донорних і акцепторних фрагментів молекули. Це дає синглетні та триплетні збуджені стани із сильним характером перенесення заряду (Charge Transfer – CT), що призводить до дуже малого перекриття між граничними орбіталями найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) і найнижчої незайнятої молекулярної орбіталі (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO). В свою чергу, збільшення відстані між молекулярними орбіталями призводить до зменшення електронної обмінної енергії, а отже, вдається досягнути малого енергетичного розриву між синглетним і триплетним станами [20]. Одночасна мінімізація IC та отримання сильного виходу флуоресценції в молекулах із сильним характером CT ускладнюється тим, що фотофізичні властивості і ефективність TADF залежать від таких факторів, як: молекулярна геометрія, діелектричне середовище, наявність триплету з низькою енергією збуджених станів, локалізованих в донорних або акцепторних групах [11].

Червоні та зелені органічні світлодіоди демонструють високу ефективність приладів та великий робочий термін служби прилада (понад 100 000 годин для зниження до 50% від початкової яскравості). Однак, станом на сьогодні, ще не існує органічного матеріалу, що випромінює в темно-синьому кольорі і одночасно відповідає промисловим вимогам щодо ефективності, яскравості та терміну експлуатації приладу.

У цій роботі представлені нові органічні TADF матеріали – карбен-метал-амідні комплекси (CMA), які є багатообіцяючими у використанні їх як емісійний шар в органічних світлодіодах (див. розділ 2). CMA є розчинними і термічно стабільними матеріалами, які нещодавно з'явилися як випромінюючий шар у високоефективних органічних світлодіодах і демонструють фотолюмінесценцію в широкому діапазоні видимого спектру, та є особливо ефективними для отримання випромінювання в спектральному діапазоні 440-480 нм. [21]. Дані комплекси застосовуються в ролі емісійного шару органічного світлодіода методом обробки розчину або фізичного осадження з парової фази.

2 Карбен-метал-амідні комплекси як емісійний шар в OLEDs

Ефективність OLEDs в основному залежить від обертання зв'язаних електронно-діркових пар (екситонів), які утворюються внаслідок рекомбінації інжектованих електронів і дірок. Співвідношення емісійних синглетів до невидимих триплетів, утворених стохастично спін-поляризованими електронними та дірковими зарядами, становить 1:3 за спін-орбітальною статистикою. Обмінна енергія або синглет-триплетна енергетична різниця (Singlet-triplet energy gap – ΔEST) зазвичай велика і додатна (близько 0,5 eV). Тому триплетні стани в більшості випадків не можуть піддаватися інтеркомбінаційній конверсії до збуджених синглетних. Проте, в матеріалах з термоактивованою сповільненою флуоресценцією зворотня інтеркомбінаційна конверсія є можливою завдяки мінімальній обмінній енергії між рівнями. Хімічна структура багатьох широко використовуваних TADF матеріалів відображає потребу мінімізації ΔEST шляхом створення закрученої структури, в якій одна частина молекули орієнтована в площині паралельній іншій.

В новому сімействі лінійних карбен-метал-амідів золота (див. рис.2.1) спостерігається субмікросекундне люмінесцентне накопичення триплетів. Вимогою для такого накопичення є швидка міжсистемна конверсія із триплетного стану, яка можлива у молекулярних конфігураціях цих комплексів, де енергія обміну близька до нуля, що призводить до надзвичайно ефективної електролюмінесценції (Electroluminescence – EL). Швидкість RISC збільшується завдяки спін-орбітальним взаємодіям, викликаними наявністю металу.

Збуджені синглетні і триплетні стани мають сильний характер перенесення заряду від найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (здебільшого локалізованої на аміді) до найнижчої незайнятої молекулярної орбіталі (здебільшого локалізованої на карбені), сприяючи більш ніж 90% переходів типу $S_0 \rightarrow S_1$. Розширене з'єднання через метал у компланарній геометрії узгоджується зі станами перенесення заряду, що суттєво сприяє поглинанню. Триплетний стан має нижчу енергію в порівнянні з копланарним йому синглетним. Проте, збільшення двогранного кута дозволяє S_1 стабілізуватися відносно T_1 . Після повної релаксації S_1 має нижчу енергію, ніж T_1 , що призводить до негативної енергії обміну ($\Delta EST < 0$) [22].

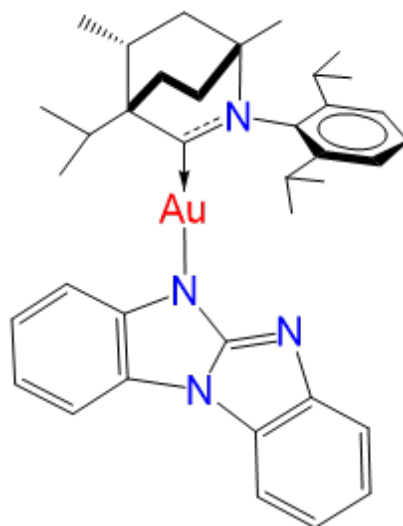


Рисунок 2.1 – Хімічна структурна формула досліджуваного карбен-метал-амідного комплексу [21]

Металеві комплекси типу LMX ($M = Cu, Ag, Au$) можуть виявляти ефективну фотолюмінесценцію (Photoluminescence – PL) через механізм сповільненої флуоресценції, за умови, що ліганд L є сильно зв'язаним карбеном, здатним діяти як π -акцептор, а X є багатим на електрони аніоном, здатним діяти як донор електронів при збудженні. Комбінації L = циклічні (алкіл)(аміно)карбени (Cyclic(alkyl)(amino)carbenes – CAAC) і X = карбазолат (Cz) виявилися особливо успішними і стали відомі як фотовипромінювачі типу «карбен-метал-аміди» (CMA). CAAC – це сімейство стабільних синглетних карбенових лігандів, розроблене професором Гаєм Бертраном та його групою в 2005 році [23]. Специфічна конфігурація робить CAAC якісними σ -донорами та π -акцепторами. Лінійна двокоординатна геометрія CMA забезпечує конформаційну гнучкість з низьким бар'єром для обертання навколо σ -зв'язку метал-N. НОМО орбіталь зосереджена на амідному ліганді, тоді як LUMO складається в основному з р-орбіталі атома карбену з невеликим внеском металу в обидві. Таким чином, збудження молекули призводить до виникнення збудженого стану з переносом заряду. Обидві орбіталі просторово розділені, з невеликим енергетичним проміжком $\Delta E(S1 - T1)$ для збуджень СТ. Така орієнтація дозволяє квантовій ефективності люмінесценції досягати 100% у поєднанні з коротким субмікросекундним часом життя збудження для триплетних станів. Відповідний процес випромінювання був предметом багатьох теоретичних і спектроскопічних досліджень. При обертанні навко-

ло σ -зв'язку метал-N енергетична різниця $\Delta E(S1 - T1)$ зменшується і при великих кутах закручування може наближатися до нуля.

Внаслідок високої полярності сполук СМА, енергії випромінювання чутливі до їхнього молекулярного середовища, що дозволяє «налаштувати» електролюмінесценцію зміною відповідного середовища для випромінювання від зеленого до небесно-блакитного кольору. Однак значно більших змін в енергіях випромінювання можна досягти шляхом заміщення карбазолу донорними чи акцепторними групами. Введення електронно-акцепторних груп у цей фрагмент впливає на НОМО більше, ніж на LUMO, і розширює відстань між орбіталями, що, в свою чергу, призводить до зсуву в бік короткохвильового діапазону випромінювання.

Усі комплекси демонструють π - π^* переходи в околі 270 нм, що можна віднести до внутрішньолігандних (Interligand – IL) переходів карбену СААС, а π - π^* переходи в околі 300–310 нм і 360–375 нм відповідають IL переходам амідів. Широка низькоенергетична смуга поглинання в основному характерна СТ-переходам ліганд-ліганд π (карбазол)- π^* (СААС).

Змінюючи електронно-донорну або акцепторну природу карбазольних замісників, можна регулювати енергетичну відстань НОМО–LUMO фотовипромінювачів типу СМА, а колір електролюмінесценції корегується від жовтого (CIE координати 0,35; 0,53) до темно-синього (CIE 0,16; 0,05). Крім того, енергія СТ чутлива до навколишнього середовища. Ці ефекти дозволяють контролювати енергетичний розрив між збудженнями СТ і LE [21].

Однак, розробка матеріалів для синіх OLED залишається складною, оскільки високоенергетичні бімолекулярні взаємодії за участю довгоживучих триплетних екситонів вважаються одним із основних обмежень терміну експлуатації.

3 Підготовка органічного люмінесцентного матеріалу для дослідження його фотофізичних властивостей

Даний розділ присвячений процесу підготовки органічного вимпроміювача для дослідження його фотофізичних властивостей з метою виготовлення люмінесцентного шару OLED-приладів як за допомогою обробки розчинів, так і створення твердих плівок методом термічного напилення.

3.1 Обробка розчинів

Оскільки комплекси СМА розчинні в більшості органічних розчинників, то при дослідженні фотофізичних властивостей органічного люмінесцентного матеріалу, таких як поглинання чи випромінювання, важливим є ретельний вибір розчинника для вимірювань в ультрафіолетовому-видимому (Ultraviolet-Visible – UV-Vis) діапазоні.

Розчинник має молекулярні властивості, такі як дипольний момент, полярність, донорна та акцепторна здатність до водневого зв'язку та міжмолекулярні електростатичні взаємодії, які можуть впливати на результати спектроскопічних досліджень речовини. Кожен розчинник має граничну довжину хвилі поглинання в UV-Vis діапазоні. Гранична довжина хвилі — це довжина хвилі, нижче якої сам розчинник поглинає все світло. Тому, з метою вимірювання поглинання саме розчиненої речовини, варто обирати розчинник з відомою граничною довжиною хвилі.

Для коректного вибору розчинника треба звертати увагу на такі критерії, як розчинність досліджуваної речовини та нерозчинність кювети (ємності для зразка). Крім того, необхідно уникати перекриття діапазонів поглинання розчинника та досліджуваної речовини. Відповідно до останньої вимоги, вода, спирти, прості ефіри та насичені вуглеводні є найбільш розповсюдженими розчинниками. Поширеним є використання максимально прозорих розчинників, таких як вода, етанол, гексан та циклогексан. Ароматичні сполуки інтенсивно поглинають в ультрафіолетовому діапазоні. Найпоширенішою ароматичною речовиною є бензол, а також толуол, фенол, анілін і ксилол.

Для дослідження фотофізичних властивостей СМА комплексу (рис. 2.1)

синтезовано розчини СМА в толуолі і хлороформі з концентрацією органічного випромінювача 0,1 мг/мл. Толуен, також відомий як толуол, є заміщеним ароматичним вуглеводнем, який є безбарвним та нерозчинним у воді. Гранична довжина хвилі толуену становить 286 нм, що дозволяє використовувати його як розчинник, оскільки досліджувана речовина поглинає в діапазоні 300-450 нм.

3.2 Створення твердих плівок методом термічного вакуумного напилення

Термічне випаровування (напилення) - це процес осадження тонких плівок на підкладку, який здійснюється у вакуумній камері (див.рис. 3.2.1). Випаровування відбувається внаслідок нагрівання твердого матеріалу до його точки сублімації за допомогою резистивного нагрівання. Молекули, які випарувались транспортуються до підкладки, де згодом конденсуються, утворюючи тонке плівкове покриття.

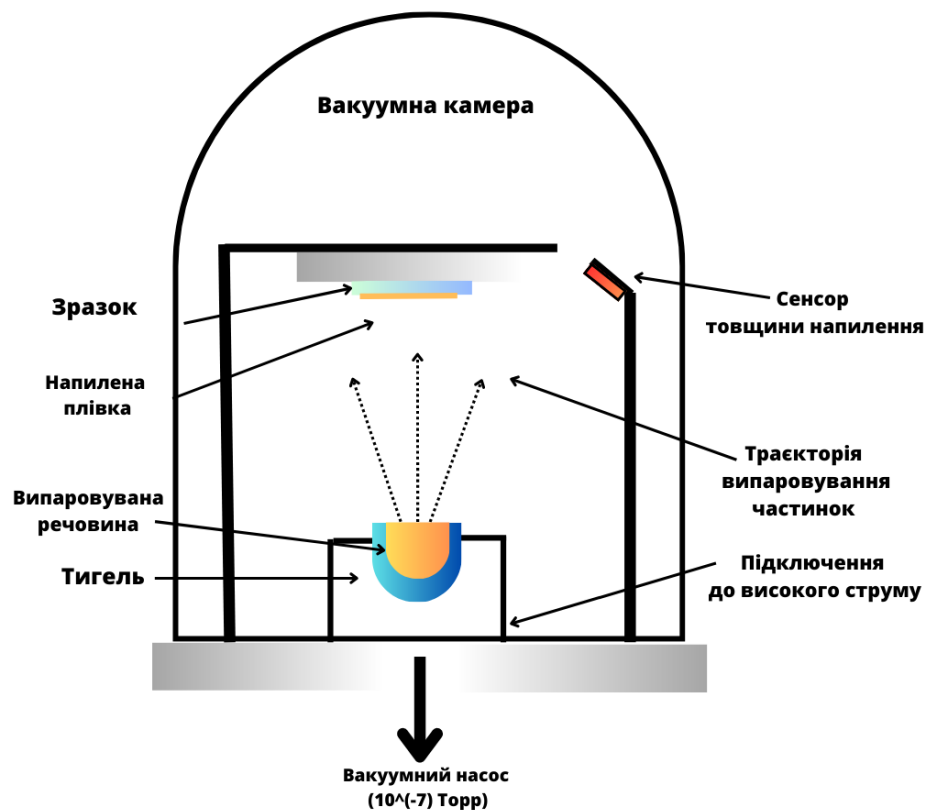


Рисунок 3.2.1 – Принципова схема вакуумного термічного напилення

Високий вакуум є надзвичайно важливим для процесів резистивного випаровування з двох причин. В першу чергу, при утворенні газової фази у

високому вакуумі молекули пари всередині камери мають більшу довжину вільного пробігу порівняно з відстанню до підкладки та потрапляють на субстрат без розсіяння на молекулі газу. Зіткнення з молекулами газу є небажаними під час випаровування, оскільки вони змінюють напрям руху парів матеріалу, негативно впливаючи на покриття субстрату. При тиску газу нижче 10^{-5} Торр, середня довжина вільного пробігу перевищує 1 метр, що зазвичай більше за розміри камери. Внаслідок чого реалізується спрямоване резистивне випаровування, під час якого молекули рухатимуться по прямій лінії від джерела до підкладки.

Крім того, високий вакуум необхідний для чистоти плівки. Фонові гази в камері можуть призвести до її забруднення. Особливо це стосується наявності кисню і вологи. У таких застосуваннях, як органічні світловипромінювальні прилади та органічні фотоелектричні прилади, будь-яка присутність вологи або кисню призводить до ослаблення активних функціональних частин, відповідальних за випромінювання або поглинання світла. Зменшуючи парціальний тиск цих газів до 10^{-6} Торр та нижче, чистота напилених плівок і, відповідно, якість приладів значно покращується.

Осадження органічних матеріалів вимагає рівномірного та точного нагрівання з чітким контролем температури та швидкості осадження. Зазвичай цього досягають за допомогою джерела, схожого на ефузійну піч (також відомого як комірка Кнудсена). У цьому типі джерела випаровування цільового матеріалу відбувається шляхом електричного (джоулевого) нагрівання тугоплавної металевої нитки, намотаної навколо металевого, керамічного або кварцового тигеля. Тигель нагрівають вище температури плавлення або сублімації вихідного матеріалу, щоб досягти потрібного тиску пари для осадження.

Цей тип джерела дуже добре підходить для осадження органічних матеріалів, хоча правильний вибір тигелів дозволяє осаджувати і металеві сполуки. Ефузійні джерела мають вбудовану термопару для зворотного зв'язку по температурі. Контроль температури забезпечує гнучкість процесу та дає змогу нагрівати органічні матеріали до температури, вищої за необхідну для досягнення відповідного тиску пари, але нижчої за температуру розкладання їх молекул. Крім того, якісний контроль температури ефузійних джерел дозволяє нагріти їх до температури трохи вище кипіння води для видалення вологи

з органічних матеріалів, що є однією з причин низької якості органічних плівок [24].

Осадження органічних матеріалів шляхом термічного випаровування полягає в тому, що при початковому досягненні відповідного тиску температура випаровуваного матеріалу змінюється від температури навколишнього середовища до так званої температури очікування, яка є нижчою за порогову температуру випаровування. Це підвищення температури повинно бути якомога плавним, оскільки різке підвищення температури може спричинити розкладання органічних речовин. Відразу після завершення процесу термічного випаровування температура знову знижується до значення температури очікування.

Під час створення органічного люмінесцентного шару методом нанесення тонкої плівки на субстрат, використовувався вакуумний термічний випаровувач від Angstrom Engineering. Комплекс СМА є порошком, який нагрівається до температури сублімації, що дозволяє зберегти невикористану речовину в початковому вигляді, і осаджується на підкладці. Тиск підтримується в околі 10^{-7} Торр. При створенні плівок використовувався як метод напилення суто однієї речовини, так і метод напилення одночасно декількох різних речовин. Метод спільного осадження вказує на процедуру з двома, трьома або більше джерелами випаровування. Таким чином, декілька речовин випаровуються одночасно і конденсуються на зразку в певних співвідношеннях, забезпечуючи сплави та гібридні речовини з необхідними характеристиками. Під час випаровування, тримач підкладки в камері перманентно обертається для рівномірного нанесення плівки. Спеціально розроблене програмне забезпечення для системи тонкоплівкового випаровування дозволяє задавати необхідні параметри та корегувати їх в режимі реального часу.

4 Методи вимірювання фотофізичних властивостей органічного випромінювача

Даний розділ присвячений опису методів вимірювання фотофізичних властивостей, таких як абсорбція та фотолюмінесценція, а також визначенню ефективного квантового виходу фотолюмінесценції органічного люмінесцентного матеріалу на основі карбен-метал-амідних комплексів як випромінюючого шару для органічних світлодіодів.

4.1 Реєстрація абсорбційних спектрів

Абсорбційна спектроскопія UV-Vis діапазону — метод визначення хімічної структури речовин та їхніх концентрацій, заснований на вимірюванні кількості електромагнітного випромінення, яке поглинає зразок при різних довжинах хвиль в ультрафіолетовому або видимому діапазоні, та порівнянні з еталонним зразком. На поглинання особливо впливає склад зразка, потенційно надаючи інформацію про те, що міститься в зразку та в якій концентрації. Як правило, під час вимірювання абсорбційних спектрів зразків, вимірюється абсолютний або молярний коефіцієнт поглинання.

Поглинання світла речовиною спричиняє збільшення вмісту енергії в молекулах (або атомах) у речовині. Повна потенціальна енергія молекули представлена як сума її електронної, коливальної та обертальної енергії:

$$E_{total} = E_{rotational} + E_{vibrational} + E_{electronic} \quad (4.1.1)$$

Відмінності в енергії між різними станами співвідносяться таким чином:

$$E_{rotational} < E_{vibrational} < E_{electronic} \quad (4.1.2)$$

Довжина хвилі поглинутого світла має енергію необхідну для переміщення електрона з нижчого енергетичного рівня на вищий. Ці переходи призводять до вузьких смуг поглинання на довжинах хвиль, які є обернено пропорційними різниці енергетичних рівнів поглинаючих частинок. Однак, для молекул коливальний і обертальний рівні енергії накладаються на рівні електронної енергії. Через значну кількість переходів з різною енергією спосте-

рігається розширення спектру поглинання. У розчинах взаємодія між розчинником та розчиненою речовиною призводить до додаткового розширення спектру поглинання.

При проходженні світла через зразок, інтенсивність (I_0) буде зменшуватись за рахунок поглинання речовиною. Зміна початкової інтенсивності пов'язана із кількістю пройденого (I) світла за законом Бугера-Ламберта-Бера (див. ф-лу (4.1.3)). Даний закон стверджує, що абсорбція розчину прямо пропорційна концентрації поглинаючих речовин у розчині та довжині оптичного шляху пройденого світлом крізь зразок (ф-ла (4.1.4)). Таким чином, для фіксованої довжини шляху, можна використовувати спектроскопію UV-Vis для визначення концентрації поглинаючих частинок досліджуваної речовини в розчині.

$$I = I_0 \exp(-A) \quad (4.1.3)$$

$$A = \varepsilon cL \quad (4.1.4)$$

Де A — абсолютний коефіцієнт поглинання, ε — молярний коефіцієнт абсорбції речовини, L — довжина оптичного шляху, c — концентрація поглинаючої речовини.

Для реєстрації спектрів поглинання органічного люмінесцентного матеріалу використовувався спектрофотометр Shimadzu UV-3600 Plus. Ключовими компонентами спектрофотометра є: джерело світла, дисперсійний елемент, область для розміщення зразка, детектори та інші оптичні компоненти, такі як лінзи та дзеркала (див. рис. 4.1.1). Використовувані джерела світла випромінюють біле світло в широкому діапазоні спектру. Для виділення певної довжини хвилі вибраного діапазону світло пропускають через монохроматор. Монохроматор складається із вхідної щілини, дисперсійного елемента та вихідної щілини, через яку світло обраної довжини хвилі потрапляє на зразок. Для освітлення зразка UV-Vis спектрофотометри використовують джерело світла в діапазоні від 190 нм до 900 нм. Прилад вимірює інтенсивність світла, яке поглинається, пропускається або відбивається зразком в діапазоні довжин хвиль з кроком в 1 нм.

Shimadzu розробили перший у світі спектрофотометр UV-VIS-NIR із трьома детекторами. Серед них фотопомножувач (Photomultiplier Tube – PMT)

для ультрафіолетового та видимого діапазонів, детектор з InGaAs та детектор з PbS з охолодженням для ближньої інфрачервоної області. Використання детектора з InGaAs забезпечує високу чутливість у всьому вимірюваному діапазоні довжин хвиль і тим самим знижує рівень шумів абсорбційних спектрів, викликаний переключенням детекторів для різних діапазонів. Прилад оснащений подвійним монохроматором, що дає змогу досягти наднизького рівня розсіяного світла (макс. 0,00005% при 340 нм) і достатню роздільну здатність в 0,1 нм [25]. Даний монохроматор дозволяє вимірювати в ультрафіолетовому, видимому та в ближньому інфрачервоному діапазоні. Зведення до мінімуму або усунення розсіяного світла підвищує точність спектроскопічних вимірювань, особливо для зразків із високою концентрацією або сильним поглинанням, в яких вплив розсіяного світла може бути значним.

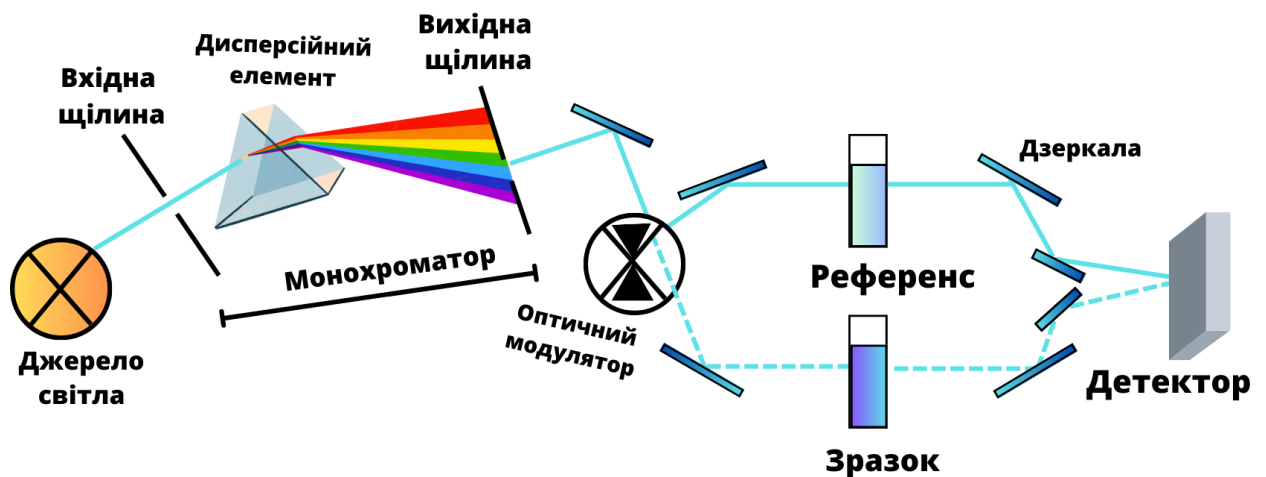


Рисунок 4.1.1 – Принципова схема спектрофотометра

4.2 Реєстрація спектрів фотолюмінесценції

Фотолюмінесценція — це процес, у якому при збудженні зовнішнім світлом речовина поглинає фотони, а потім повторно їх випромінює (зазвичай при дещо нижчих енергіях і з меншою кількістю фотонів). Фотолюмінесцентна спектроскопія дозволяє провести аналіз розподіл енергій, що беруть участь у процесах фотопоглинання та фотоemisії, ефективність фотовипромінювання та їх часові характеристики. Завдяки неруйнівній та безконтактній природі, фотолюмінесцентна спектроскопія застосовується до твердих тіл, розчинів, твердих суспензій і газоподібних матеріалів, що робить її надзвичайно уні-

версальною та чутливою методикою для виявлення молекул та структурного аналізу.

Для молекулярних матеріалів інтенсивність і профіль спектрів фотолюмінесценції є прямими показниками різних важливих характеристик матеріалу, таких як відносна енергія основного та збуджених станів, електронні переходи та концентрації випромінюючих фрагментів молекули. Часова залежність фотолюмінесценції відображає характеристики релаксації збудженого стану, середовища молекулярного зв'язку, а також ідентифікацію та кількісну оцінку затухання фотолюмінесценції.

Імпульсні лазери з шириною імпульсу від фемтосекунд до наносекунд не тільки дозволяють вимірювати фотолюмінесценцію з часом життя в широкому діапазоні від субпікосекунд до мілісекунд, а й сприяють новому набору вимірювань фотолюмінесценції, який називається фотолюмінесцентною спектроскопією з роздільною здатністю в часі. Характеристика тонких плівок і покриттів, виміряна з різним часом затримки після лазерного імпульсу, дозволяє отримати часову роздільну здатність випромінюючих спектрів флуоресценції і, таким чином, ідентифікувати матеріали з центрами фотолюмінесценції в різних хімічних середовищах і з'ясувати механізми рекомбінації [26].

В даній роботі досліджується термоактивована сповільнена флуоресценція, принцип якої представлений на основі діаграми Яблонського (рис. 4.2.1). Поглинання фотонів сприяє переходу електрона з основного електронного стану (S_0) до певних коливальних рівнів ($v = 0, 1, 2, \dots$), першого (S_1) або вищого електронно-збудженого стану ($S_2, 3\dots$). Збуджений електрон швидко релаксує до найнижчого коливального рівня ($v = 0$) цього збудженого стану (зазвичай протягом 10^{-12} с) шляхом коливальної релаксації (Vibrational Relaxation – VR), потім релаксує до S_1 . Такий процес називається внутрішньою конверсією (IC). Далі перехід електрона є безвипромінювальним – відбувається інтеркомбінаційна конверсія (Inter-System Crossing – ISC) і електрон переходить з першого збудженого синглетного до триплетного (T_1), які зазвичай знаходяться при нижчій енергії відносно S_1 . Переважно, з триплетних станів електрон може або випромінювати фотон шляхом фосфоресценції, або релаксувати через IC до S_0 . У випадку TADF можливий безвипромінювальний реверсивний інтеркомбінаційний перехід зі збудженого триплетного ста-

ну $T1$ до збудженого синглетного $S1$, що в подальшому призводить до випромінювального переходу на основний стан $S0$ і свідчить про сповільнену флуоресценцію.

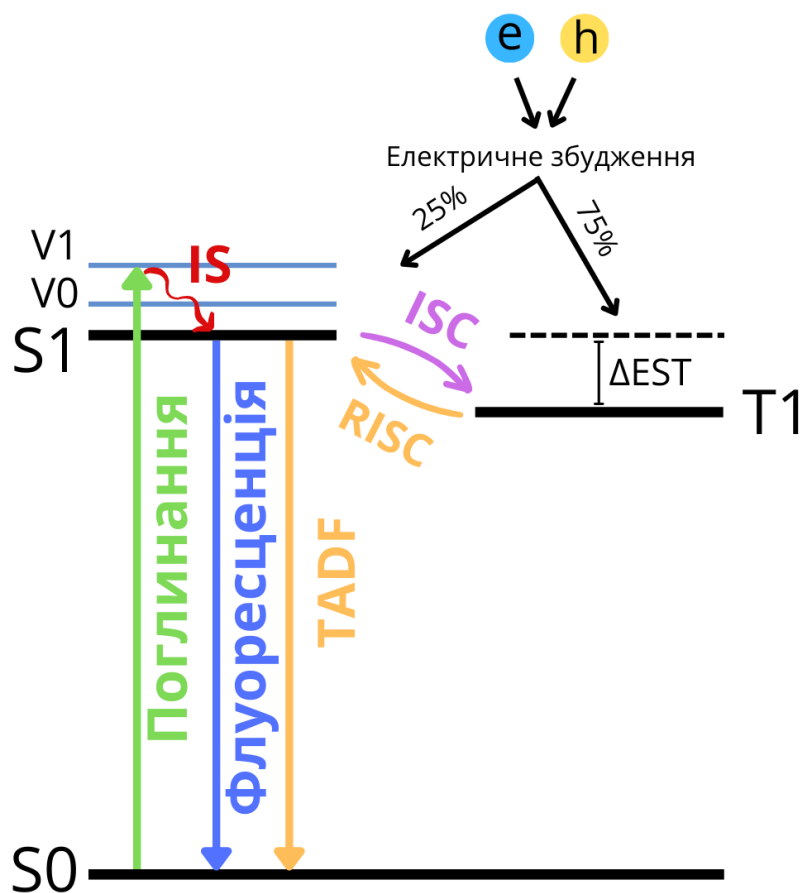


Рисунок 4.2.1 – Схема термоактивованої сповільненої флуоресценції

Спектри фотолюмінесценції досліджувались за допомогою спектрофлуориметра FLS980 (Edinburgh Instruments). Схема даного приладу представлена на рис. 4.2.2.

FLS980 — це модульний спектрофлуориметр із комп'ютерним керуванням для вимірювання спектрів люмінесценції від ультрафіолетового (Ultraviolet – UV) до близького інфрачервоного (Near-Infrared – NIR) спектрального діапазону з чутливістю до одного фотона. Він поєднує в собі максимальну чутливість із високою спектральною роздільною здатністю та відмінним придушенням розсіяного світла [27].

Джерелом збудження є ксенонова дугова лампа (Xe1) потужністю 450 Вт, яка випромінює неперервне випромінювання від 230 нм до 2600 нм (діапазон збудження зазвичай становить 230 нм — 1000 нм після проходження оптичних компонентів). Світло від ксенонової дуги фокусується в монохроматор

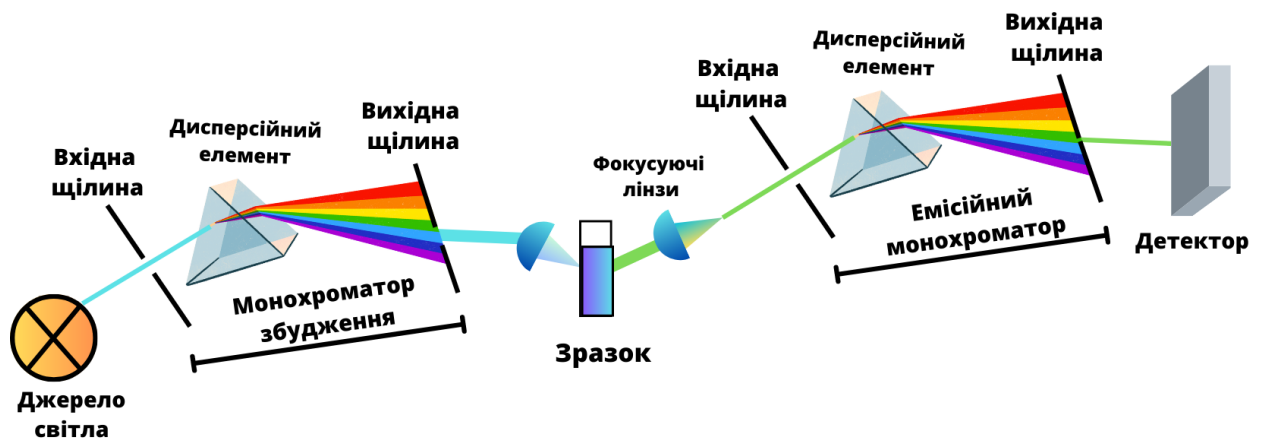


Рисунок 4.2.2 – Принципова схема флуориметра

за допомогою високоякісного позаосьового еліпсоїдального дзеркала.

FLS980 використовує монохроматори CzernyTurner з високоякісними дифракційними ґратками для високої дисперсії та якості зображення. Налаштування довжини хвилі здійснюється за допомогою мікрокрокового двигуна з мінімальним кроком 0,05 нм. Перший монохроматор налаштовує певну довжину хвилі збуджуючого світла, яке розповсюджується від ксенонової лампи, інший – з випромінюючого світла, яке розсіюється безпосередньо досліджуваним зразком. Крім того, монохроматор збудження має інтегрований затвір для керування освітленням зразка. Емісійний монохроматор має вбудований затвір для захисту детектора, а також два фотопомножуючі детектори. Один з фотопомножувачів детектує випромінювання в NIR діапазоні, в той час як інший – у видимому та UV. Фотопомножувачі охоплюють діапазон довжин хвиль від 200 нм до 1700 нм. Фокусування збудженого на зразок та емісійного світла зі зразка на детектори відбувається за допомогою двох кремнеземових лінз. Для даного дослідження в цій установці використовуються два типи тримачів зразків: один тримач має нахилену пластину для дослідження твердих тонких плівок, положення якої відносно лінз можна керувати ззовні, інший є фіксованим, з отворами для встановлення кювет при дослідженні розчинів.

FLS980 демонструє високий рівень придушення розсіяного світла, що зменшує ймовірність поглинання флуоресцентного сигналу паразитним або розсіяним світлом [27].

4.3 Визначення ефективного квантового виходу фотолюмінесценції

Квантовий вихід фотолюмінесценції (Photoluminescence Quantum Yield – PLQY) є важливим показником для визначення властивостей люмінесцентних матеріалів, а також основним параметром їх класифікації. Характерна властивість випромінювання флуорофора або флуоресцентної молекули важлива для розуміння молекулярної поведінки та взаємодії багатьох ключових матеріалів. PLQY визначається як відношення кількості випромінених фотонів до кількості поглинених, згідно формули:

$$\eta = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (4.3.1)$$

Максимізація зовнішньої квантової ефективності (External Quantum Efficiency – EQE) зазвичай є основною метою дослідження люмінесцентних матеріалів, які використовуються в електролюмінесцентних приладах, таких як органічні, перовскітні або квантові світлодіоди. EQE залежить як від дизайну архітектури приладу та електричних властивостей, так і, безпосередньо, від внутрішньої ефективності або так званого квантового виходу фотолюмінесценції, використовуваного люмінесцентного матеріалу.

Існує два поширені методи вимірювання PLQY. Першим методом вимірювання квантового виходу фотолюмінесценції є порівняльний метод, який раніше був найбільш розповсюдженим методом. Він полягає у вимірюванні швидкості поглинання збуджуючого світла та інтенсивності флуоресцентного світла, випромінюваного досліджуванним зразком і еталонним, для якого PLQY є відомим. Після чого значення PLQY порівнюються для отримання значення квантового виходу фотолюмінесценції зразка. Проте, використання порівняльного методу має багато недоліків і обмежень. Зокрема, обмеженість кількості речовин, які можна використовувати як еталонні, та необхідність додаткової підготовки цих зразків, що значно збільшує вартість і час експерименту.

Другий метод вимірювання квантового виходу фотолюмінесценції – це метод вимірювання абсолютного квантового виходу з використанням інтегруючої сфери. Метод полягає в тому, що джерело збудження (лазер, лампа або світлодіод) освітлює люмінесцентний матеріал, розташований в інтегру-

ючій сфері, а все відбите, пройдене і випромінене світло збирається в сфері і детектується приладом (флуориметром чи спектрофотометром).

В даному дослідженні квантової ефективності органічного матеріалу на основі СМА, який в подальшому слугуватиме випромінюючим шаром в органічних світлодіодах, застосувався метод з використанням інтегруючої сфери, встановленої у флуориметр FLS980.

Інтегруюча сфера складається зі сферичної порожнини із внутрішнім діаметром 120 мм, яка виготовлена з матеріалу з коефіцієнтом відбиття $>99\%$ у спектральному діапазоні 400 нм – 1500 нм і з коефіцієнтом відбиття $>95\%$ у діапазоні 250 нм – 2500 нм. Світловідбиваючий матеріал оточений алюмінієвою оболонкою для транспортування та захисту сфери. Інтегруюча сфера має два отвори, орієнтовані під кутом 90° один від одного. Сфера розташовується таким чином, щоб один отвір був навпроти лінзи для фокусування пучка збудження у зразок, інший є відкритим отвором, через який випромінювання або розсіювання реєструється емісійним монохроматором і детектором. Біля вихідного отвору є перегородка, яка гарантує, що тільки дифузійно розсіяне випромінювання може виходити зі сфери. Сфера має внутрішнє дзеркало, яке спрямовує падаюче світло на зразок. Дзеркало та зразки розташовані так, щоб відбите від зразка світло не виходило зі сфери через вхідний отвір. Інтегруюча сфера дозволяє досліджувати розчини, порошки та тверді плівки і керується геометрією тримачів в залежності від типу зразків.

Існує два різні методи вимірювання абсолютного квантового виходу флуоресценції: вимірювання «прямого збудження» та вимірювання «прямого та непрямого збудження». При вимірюванні «прямого збудження» реєструється розсіювання та випромінювання зразка, збудженого світлом, яке надходить безпосередньо з монохроматора збудження. При «прямої та непрямої збудженні» також реєструється випромінювання зразка, збудженого внаслідок потрапляння на нього світла, відбитого всередині сфери. Метод «прямого збудження» є найпоширенішим методом, що застосовується для дослідження розчинів, оскільки їх випромінювання, ймовірно, буде ізотропним (однорідними в усіх орієнтаціях), а квантові виходи при прямому та непрямої збудженні будуть ідентичними. Метод «прямого та непрямого збудження» часто використовується для порошків і плівок, які, швидше за все, є анізотропними у своїх випромінюваннях, і квантові виходи «прямого» та «непрямого»

збудження відрізнятимуться.

Оскільки під час експериментальних досліджень вимірювалась квантова ефективність плівок, то використовувався метод «прямого та непрямого збудження».

Метод полягає в проведенні трьох експериментів, які відрізняються положеннями зразка та референсу (див. рис. 4.3.1).

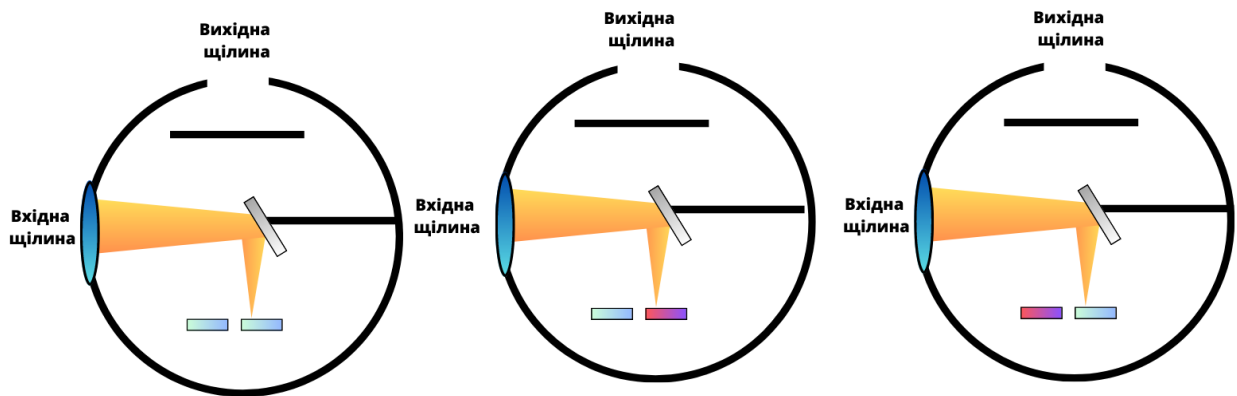


Рисунок 4.3.1 – Метод «прямого та непрямого збудження»

Інтегруюча сфера має два тримачі для зразків. При першому вимірюванні використовується два референсних зразка (скло без нанесення плівки), один з яких підлягає прямому збудженню, в той час як інший опромінюється лише завдяки розсіяному в сфері світлу. Друге вимірювання виконується при прямому збудженні досліджуваного зразка, а референс зазнає «непрямого» збудження. Під час останнього виміру досліджуваний зразок зазнає впливу лише від розсіяного світла, референс – від «прямого» збудження. За допомогою флуориметра реєструється спектр фотолюмінесценції в діапазоні довжин хвиль, який охоплює як розсіяння, так і випромінювання матеріалу. Даний спектр є залежністю інтенсивності випромінювання (кількості фотонів) від довжини хвилі (рис. 4.3.2). Так як квантова ефективність визначається співвідношенням суми випромінених фотонів до суми поглинутих фотонів, то кількість поглинутих фотонів можна визначити з різниці інтенсивностей (площі під кривою) ділянок спектрів, які визначають розсіяння.

Розрахунок абсолютної квантової ефективності фотолюмінесценції проводиться за наступною формулою:

$$\eta = \frac{S_B(E_C - E_A) - S_C(E_B - E_A)}{S_A(S_B - S_C)} \quad (4.3.2)$$

Де S (Scatter region) відповідає інтегральній площі спектру розсіяння, а E (Emission region) – емісії. Зазвичай, PLQY вимірюється у відсотках, і для органічних світлодіодів важливо досягти стовідсоткової ефективності.

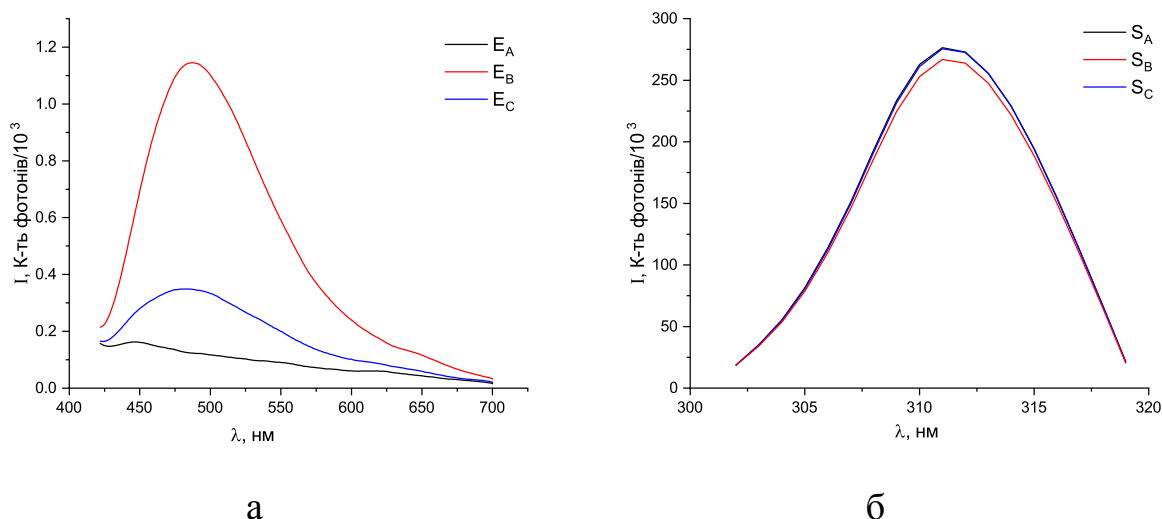


Рисунок 4.3.2 – Діапазони випромінювання (а) та розсіяння (б). А, В, С відповідають першому, другому та третьому вимірюванню методом «прямого та непрямого збудження», відповідно

4.4 Визначення тривалості флуоресценції

Час життя флуоресценції – це час, протягом якого збуджена молекула флуорофору залишається у стані збудження перед поверненням до свого основного стану, що супроводжується випромінюванням фотона з довжиною хвилі, яка відповідає енергії переходу між цими станами. Тривалість життя флуоресценції визначається фізичними та хімічними властивостями флуоресцентної молекули та середовища, в якому вона знаходиться. Визначення флуоресцентного часу життя є важливим для дослідження випромінюючих шарів в органічних світлодіодах, оскільки тривалість життя збудженого стану випромінювача безпосередньо пов'язана з ефективністю приладу – довгий час життя флуоресценції зазвичай означає високу ефективність світлодіода. Таким чином, знання щодо тривалості флуоресценції випромінювача дозволяє отримати уявлення про продуктивність приладу та дають змогу оптимізувати його конструкцію для максимізації ефективності.

В TADF матеріалах розрізняють два відмінних процеси – миттєва та уповільнена флуоресценції, тривалість яких зазвичай коливається в межах нано-

і мікросекунд, відповідно (див. рис. 4.4.1(a)). Миттєва флуоресценція відповідає процесу випромінювання кванта світла молекулою після поглинання нею фотона за відсутності будь-якого значного перенесення енергії або релаксації. Сповільнена флуоресценція ж відповідає випромінюванню фотона після проходження внутрішньої, інтеркомбінаційної і зворотньої інтеркомбінаційної конверсій. Оскільки час життя сповільненої флуоресценції значно довший миттєвої, то він використовується для опису середньої тривалості флуоресценції і відповідає за високу ефективність TADF матеріалів як світловипромінюючих шарів в OLEDs.

В даній роботі описано два основні методи вимірювання тривалості життя флуоресценції: корельований у часі підрахунок поодиноких фотонів (Time-Correlated Single Photon Counting – TCSPC) і вимірювання загасання фотолюмінесценції за допомогою камери на основі приладу із зарядовим зв'язком з попереднім підсиленням зображення (Intensified Charge-Coupled Device – ICCD).

Метод TCSPC використовується для визначення тривалості життя флуоресценції матеріалу шляхом реєстрації часу випромінювання поодиноких фотонів після збудження коротким імпульсом світла. Таким чином, виконується підрахунок кількості фотонів, які потрапляють на детектор протягом певного часового проміжку після імпульсу збудження, після чого процес повторюється. Вихідними даними є діаграма, яка зображує залежність експоненціального загасання кількості фотонів від часу (див. рис. 4.4.1(б)). TCSPC широко використовується в галузі флуоресцентної спектроскопії для визначення тривалості флуоресценції матеріалів і є особливо корисним для матеріалів з коротким часом життя, таких як TADF.

Експериментальна установка для вимірювання загасання флуоресценції за допомогою TCSPC (див. рис. 4.4.2) складається з декількох елементів:

- джерело світла (лазер або імпульсний світлодіод) для збудження зразка та генерації флуоресценції;
- фільтр збудження, що використовується для вибору певної довжини хвилі збудження;
- нейтральний оптичний фільтр для послаблення інтенсивності світла для підтримки статистики одиночного фотона на детекторі;

- оптичний відсікаючий фільтр для фільтрації флуоресценції від розсіяного збуджувального світла;
- об'єктив мікроскопа або лінзи, які збирають і направляють світло на зразок;
- прилад підрахунку фотонів (детектор, що може бути фотоелектронним помножувачем, модулем підрахунку одиночних фотонів тощо);
- часо-вимірювальна система (Time to Digital Converter – TDC) для вимірювання проміжку часу між лазерним імпульсом та надходженням кожного фотона до детектора.

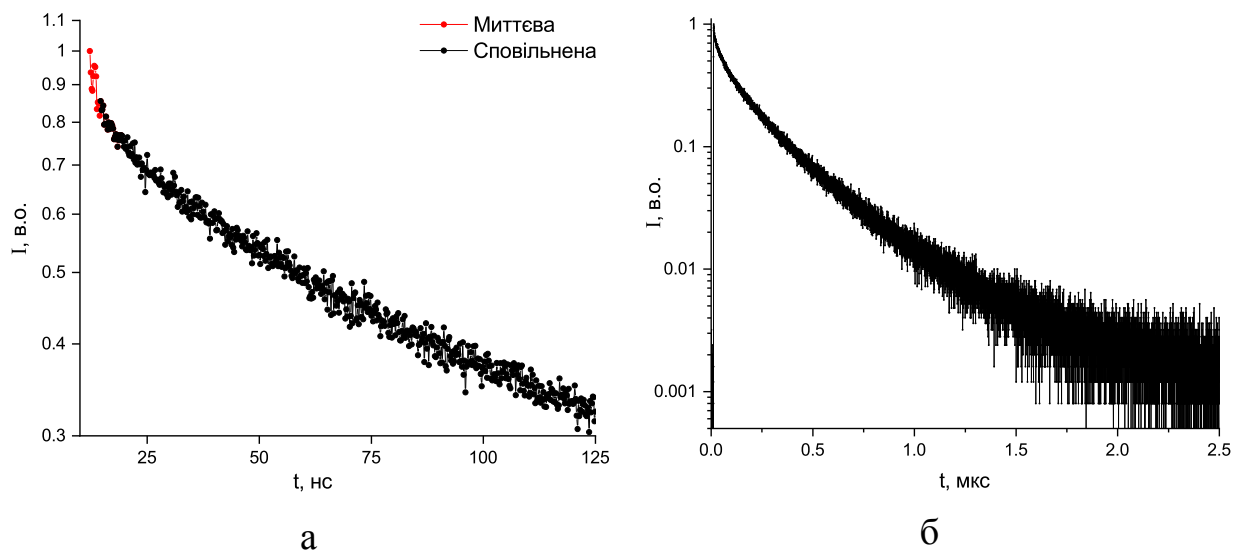


Рисунок 4.4.1 – Ілюстрація миттєвої і сповільненої флуоресценції TADF матеріалу (а) та вихідна діаграма залежності флуоресценції від часу, вимірюваної методом TCSPC (б)

Електричний сигнал, отриманий від детектора подається на попередній підсилювач, а потім на електронний прилад. Лазерний драйвер також забезпечує електричний сигнал синхронізації, необхідний для вимірювання часу появи фотона після збудження імпульсом світла. Отримані дані аналізуються для визначення тривалості флуоресценції зразка шляхом побудови діаграми часу надходження фотонів та її подальшої апроксимації.

Експериментальна установка вимірювання тривалості флуоресценції за допомогою ICCD камери є схожою на попередню, але з відмінними детектором та вихідними даними. Камера складається з фотокатода, електронно-оптичного перетворювача і ПЗЗ-детектора. Фотокатод поглинає фотони від

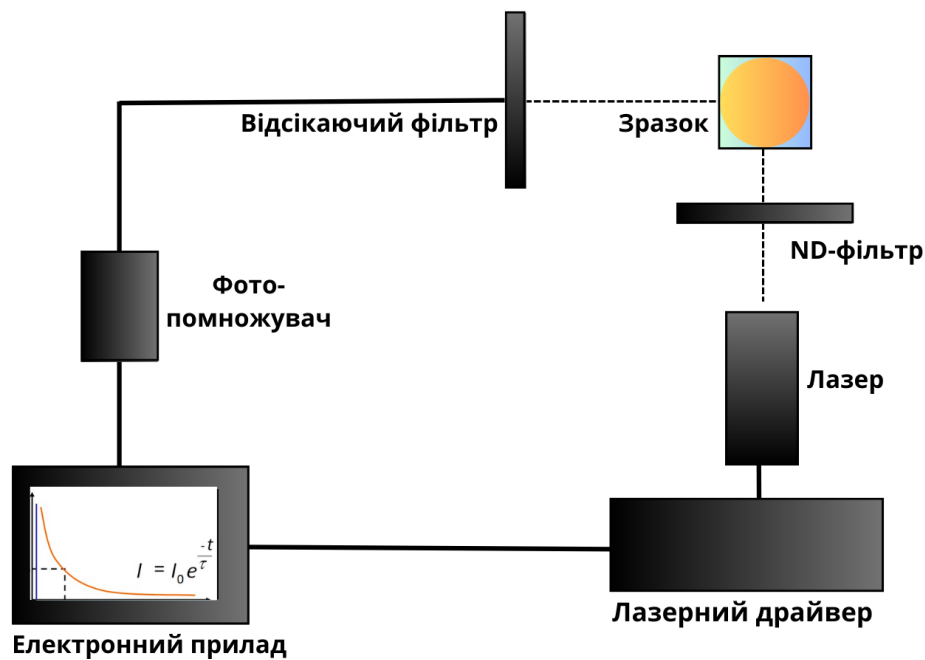


Рисунок 4.4.2 – Принципова схема установки для визначення тривалості флуоресценції методом TCSPC

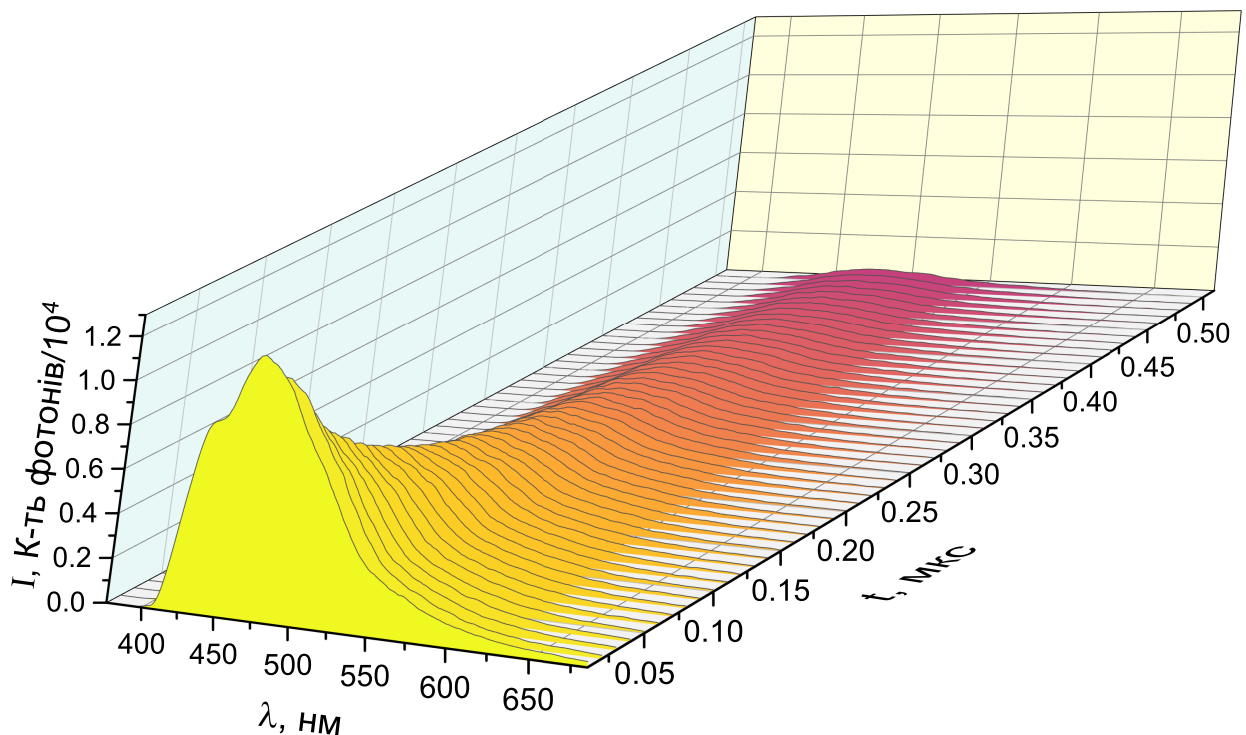


Рисунок 4.4.3 – Ілюстрація вихідних даних для визначення тривалості флуоресценції за допомогою ICCD камери

флуоресцентного випромінювання та генерує електрони, які прискорюються прикладеною напругою та потрапляють на електронно-оптичний перетворювач. Згенеровані таким чином фотони реєструються детектором ПЗЗ. Вихі-

дними даними є залежність експоненціального загасання спектрів фотолюмінесценції досліджуваного зразка від часу (див.рис. 4.4.3). Крива загасання флуоресценції аналізується для отримання тривалості життя флуоресценції шляхом апроксимації експериментальних даних функцією експоненціального загасання.

Однією з переваг методу вимірювання флуоресцентного часу життя за допомогою камери ICCD є забезпечення високої часової роздільної здатності, зазвичай у наносекундному діапазоні. Однак, точність вимірювання часу залежить від співвідношення сигнал/шум зареєстрованого сигналу флуоресценції, а процес аналізу даних може потребувати багато часу та кількості обчислень.

5 Виготовлення органічних світлодіодів

Архітектура OLED-приладу відіграє ключову роль в його продуктивності та ефективності. Загалом OLED-прилади складаються з кількох шарів органічних і неорганічних матеріалів, нанесених на підкладку. Архітектура виготовлених приладів зображена на рис. 5.1 (а).

Як підкладку використано скло розміром $12 \times 12 \times 1,1$ мм³ з частково нанесеним 8×12 мм² тонким шаром оксиду індію та олова (ІТО), що слугує анодним шаром. Перед напиленням інших шарів, підкладку очищено за допомогою дистильованої води з DECON 90 (миючий засіб), ацетону та ізопропанолу в ультразвуковій ванночці протягом 10 хв кожен етап очищення зразка. Після чого зразки оброблялись протягом 10 хв оксигеновою плазмою. Нанесення наступних шарів на підкладку відбувається за допомогою термічного вакуумного напилення (швидкість напилення 0,1 - 1 Å/с), яке передбачає нагрівання матеріалів до високої температури у вакуумній камері (тиск $< 5 \times 10^{-7}$ Торр) та можливість їх конденсації на підкладці (див. розділ 3.2).

Перший шар, нанесений на скляну підкладку з покриттям ІТО, так званий шар інжекції дірок (Hole Injection Layer – HIL), використовується для прискорення інжекції дірок в органічний шар. Шар матеріалу ТАРС товщиною 30 нм, нанесений на підкладку, використано в ролі HIL. Далі поверх HIL був нанесений шар блокування екситонів (Exciton Blocking Layer – EBL), що запобігає рекомбінації екситонів з носіями заряду в сусідніх шарах та, в свою чергу, мінімізує втрати енергії та підвищує ефективність. Роль EBL виконує напилений шар матеріалу о-СВР товщиною 10 нм. Третім є люмінесцентний шар або ж емісійний (Emissive Layer – EML), який містить органічні матеріали, що випромінюють світло при проходженні через них електричного струму. Під час виконання даного дослідження створено три прилади з різними емісійними шарами товщиною 50 нм. Використовувався 100% СМА комплекс, властивості якого описані в попередніх розділах, а також одночасне напилення цього комплексу з матеріалом DPEPO (див. додаток для повних назв хімічних речовин) з різним співвідношенням концентрацій (50% і 20% СМА), що дозволяє керувати діапазоном випромінювання світлодіода. Наступним наноситься шар матеріалу для транспортування електронів (Electron Transport Layer — ETL). Цей шар відповідає за перенесення електронів від катода до емісійного шару і запобігає потраплянню дірок до шару інжекції електронів.

Шар матеріалу TSPO1 товщиною 40 нм використано в ролі ETL. Після ETL нанесено шар фториду літію (LiF) товщиною 1 нм для інжекції електронів (Electron Injection Layer – EIL), який дозволяє зменшити енергетичний бар'єр між катодом і ETL.

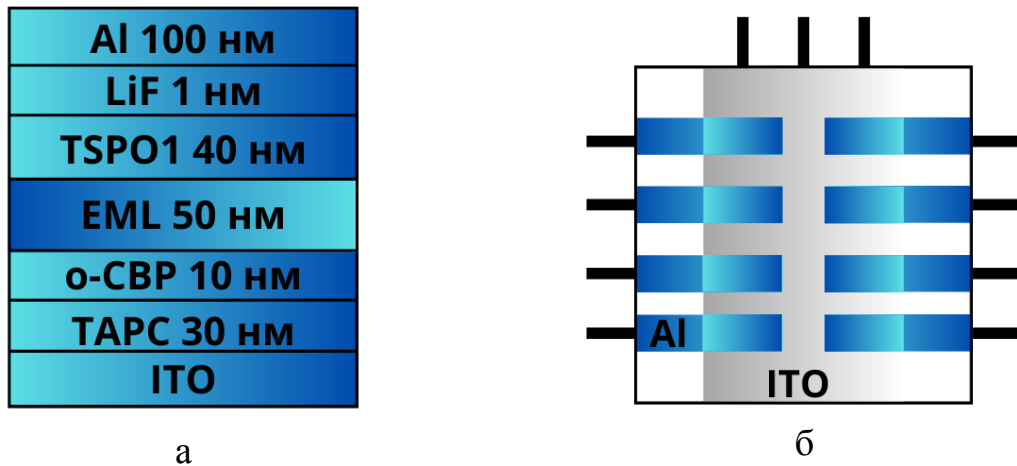


Рисунок 5.1 – Архітектура (а) та схематичне зображення (б) приладу

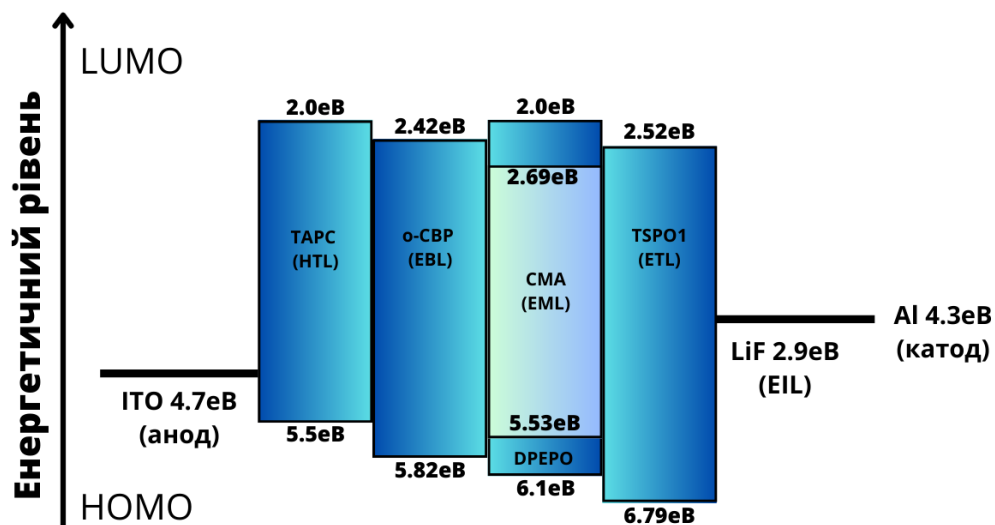


Рисунок 5.2 – Діаграма енергетичних рівнів функціональних шарів органічного світлодіода

Завершальним є напилення катодного шару, що зазвичай виготовляється з металу з низькою роботою виходу. В даному приладі використано шар алюмінію (Al) товщиною 100 нм, що забезпечує ефективну інжекцію електронів у ETL. Останні два шари випаровуються на зразок з використанням маски для утворення 8 активних елементів розміром $1,5 \times 3 \text{ мм}^2$, що дозволяє контролювати кожен з 8 сегментів окремо (рис. 5.1 (б)).

Важливим є процес вибору матеріалів для всіх шарів органічного світлодіода, оскільки продуктивність приладу сильно залежить від вирівнювання енергетичних рівнів HOMO і LUMO між різними шарами. Відмінність між рівнями енергій керує потоком електронів і дірок усередині приладу, тому неправильний вибір матеріалу може призвести до зниження ефективності та скорочення терміну придатності приладу.

Діаграма енергетичних рівнів (рис. 5.2) для виготовлених приладів демонструє вирівнювання рівнів енергії різних органічних і неорганічних шарів. Положення енергетичних рівнів визначають бар'єри для інжекції та транспортування заряду, а також утворення екситонів та швидкості рекомбінації заряду. Отже, ефективна інжекція заряду, збалансоване транспортування носіїв і ефективне формування екситонів є наслідком ретельного вибору матеріалів з відповідними рівнями енергії, що забезпечує високу ефективність OLEDs.

6 Результати

В розділі 6.1 представлені результати досліджень фотофізичних властивостей люмінесцентного шару на основі СМА комплексу, які надають підтвердження перспективності використання даного матеріалу в органічних світлодіодах. Представлені зареєстровані абсорбційні спектри, спектри фотолюмінесценції та розрахований ефективний квантовий вихід фотолюмінесценції і час флуоресценції. Результати досліджень основних електричних та оптичних характеристик виготовлених органічних синіх світлодіодів на основі СМА наведені в розділі 6.2.

6.1 Результати досліджень органічного люмінесцентного матеріалу

Для дослідження органічної речовини в рідкому стані виготовлено два різних розчини. Толуол і хлороформ використовувались як розчинники, оскільки вони є прозорими та мають граничні довжини хвиль 286 та 245 нм, відповідно, що дозволяє досліджувати спектр поглинання СМА в UV-Vis діапазоні. Концентрація досліджуваної речовини в розчинах – 0,1 мг/мл. При реєстрації абсорбційних спектрів, розчин знаходився в кварцевій кюветі з довжиною оптичного шляху 0,1 см. Діапазон довжин хвиль – 250 - 500 нм. Інтенсивність абсорбції відповідає абсолютному показнику поглинання. Поглинання досліджувалось за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-3600 Plus, основні принципи вимірювання спектрів поглинання описані в розділі 4.1. Абсорбційні спектри органічного випромінювача в різних розчинах показані на рис. 6.1.1. Максимум поглинання спостерігається при довжині хвилі 312 - 313 нм.

При дослідженні спектрів фотолюмінесценції використовувався спектрофлуориметр FLS980 (Edinburgh Instruments). Зразок освітлювався ксеноновою лампою на довжині хвилі збудження 320 нм, яка обиралась близькою до довжини хвилі, на якій спостерігається максимальне поглинання для отримання інтенсивності випромінювання зразком близької до максимальної. Інтенсивність випромінювання нормована на максимальну кількість фотонів. Діапазон вимірювання для розчину СМА в толуолі 400-700 нм, в той час як для розчину в хлороформі – 400-650 нм. Метод вимірювання спектрів фотолюмінесценції описаний в розділі 4.2.

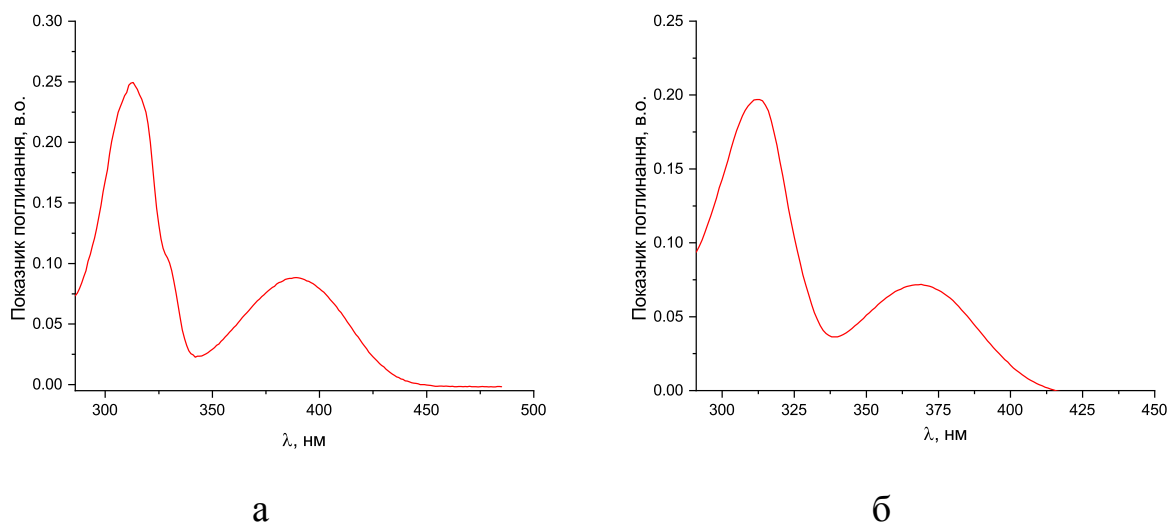


Рисунок 6.1.1 – Спектри поглинання СМА в розчині толуолу (а) та хлороформу (б)

Спектри фотолюмінесценції для обох розчинів представлені на рис. 6.1.2. З аналізу даних спектрів встановлено, що для розчину в толуолі максимум випромінювання спостерігається на довжині хвилі 512 нм, тоді як для розчину в хлороформі довжина хвилі 487 нм відповідає найбільш інтенсивному випромінюванню і збігається з максимумом випромінювання СМА в тонких плівках. Причинами зсуву максимуму випромінювання СМА речовини в розчині толуола можуть бути: ефекти сольватації (можуть вплинути на електронні властивості та рівні енергії емітера), агрегація (молекули емітера в розчині толуолу можуть агрегувати через міжмолекулярні взаємодії, що може призвести до зміни екситонних станів емітера), вплив полярності середовища, морфологія (морфологія молекул емітера в розчині може змінюватися залежно від концентрації та температури, в той час як тонка суцільна плівка зазвичай має більш впорядковану та однорідну структуру і менш вразлива до зовнішніх впливів), а також динаміка збудженого стану молекул емітера (в тонкій твердій плівці та розчині вона відрізняється).

Для дослідження фотофізичних властивостей СМА комплексу в твердому стані за допомогою термічного випаровувача від Angstrom Engineering методом термічного наплення у вакуумній камері (тиск порядку 10^{-7} Торр) створено тверді плівки органічного випромінювача. Для корегування фотофізичних властивостей органічного випромінювача застосовується «Господар-Гість» хімія (Host-Guest Chemistry див. рис. 6.1.3), яка описує комплекси зв'я-

заних молекул чи іонів силами, які відмінні від ковалентного зв'язку. Так як СМА комплекс є чутливим до навколишнього середовища, то молекула господаря матиме значний вплив на зв'язану з нею досліджувану речовину.

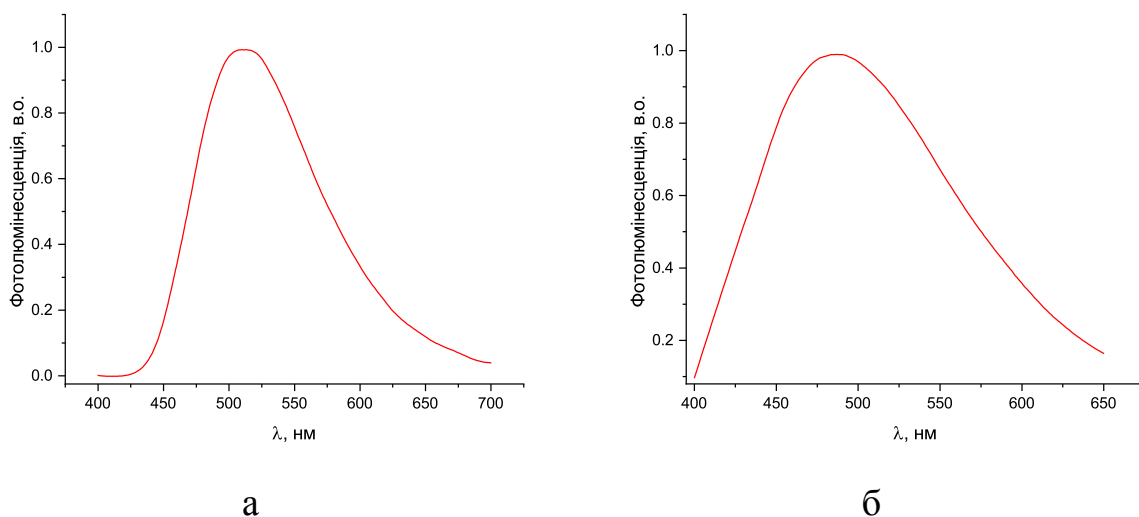


Рисунок 6.1.2 – Спектри фотолюмінесценції СМА в розчині толуолу (а) та хлороформу (б)

Під час напилення тонких твердих плівок товщиною 50 нм, створено як плівки суто з випаровуванням СМА речовини, так і з використанням високополярної молекули господаря ДРЕРО з великою енергетичною різницею між НОМО та LUMO орбіталями. Хімічна структурна формула ДРЕРО зображена на рис. 6.1.3. Співвідношення концентрацій СМА і ДРЕРО – 20:80%, відповідно. Тонкі плівки були напилені на чисте скло розміром $12 \times 12 \times 1.1$ мм³. Спектри абсорбції та фотолюмінесценції твердих плівок показані на рис. 6.1.4. Під час аналізу спектрів поглинання встановлено, що тверда плівка, яка отримана напиленням лише СМА демонструє значно нижчу інтенсивність поглинання в порівнянні з розчином, що може вказувати на нижчу концентрацію речовини. Спектр фотолюмінесценції (див. рис. 6.1.4) свідчить про максимальне випромінювання чистої плівки (СМА 100%) на довжині хвилі 484 нм, що є близьким за значенням до розчину в хлороформі – 489 нм, в той час як розчин в толуолі демонструє значний зсув в довгохвильову область (максимум досягається при 512 нм). При аналізі фотолюмінесценції плівки з використанням ДРЕРО чітко спостерігається зсув в короткохвильовий бік (максимум випромінювання при 466 нм для плівки СМА:ДРЕРО 20:80%), що свідчить про високий вплив ДРЕРО на СМА.

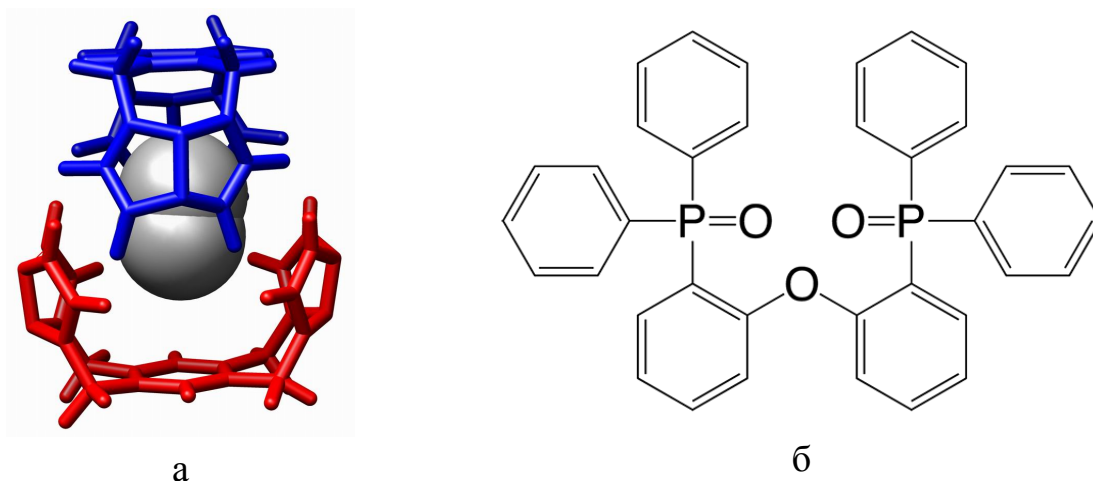


Рисунок 6.1.3 – Візуалізація застосування «Господар-Гість» Хімії – N_2 як гість зв'язаний з господарем за допомогою водневих зв'язків [28] (а) та структурна формула DPEPO [21] (б)

Для зручного аналізу областей випромінювання органічного матеріалу було візуалізовано за допомогою колірному простору CIE 1931 максимуми випромінювання тонких плівок (див. рис. 6.1.5). Для твердих плівок з концентраціями СМА 100% і 20% CIE 1931 координати (0,19818; 0,31563) та (0,16875; 0,20595), відповідно. Дана діаграма дозволяє показати вплив DPEPO на зсув спектра випромінювання СМА комплексу в бік короткохвильового діапазону.

Проведено реєстрацію спектрів випромінювання і розсіяння плівок методом «прямого та непрямого збудження» для визначення ефективного квантового виходу фотолюмінесценції. Дані виміри проводились лише для плівок. Результатами є PLQY для чистої плівки – 65%, що свідчить про високу ефективність люмінесцентного шару. Однак, показники PLQY потребують уточнення, оскільки калібрування інтегруючої сфери є автоматичною, а для точних вимірювань потрібно налаштовувати прилад для кожного зразка індивідуально, оскільки навіть різниця оптичного шляху або мінімальне попадання пилу всередину може значно впливати на результати. Крім того, рівень інтенсивності випромінювання чистої плівки знаходився близько до нижньої границі динамічного діапазону детектора, внаслідок чого спостерігається суттєве зменшення співвідношення сигнал/шум, що суттєво впливає на оцінку площі під кривою для розрахунку PLQY. Для плівок з СМА:DPEPO 50:50% та СМА:DPEPO 20:80% квантовий вихід дорівнює 86% і 90%, відповідно.

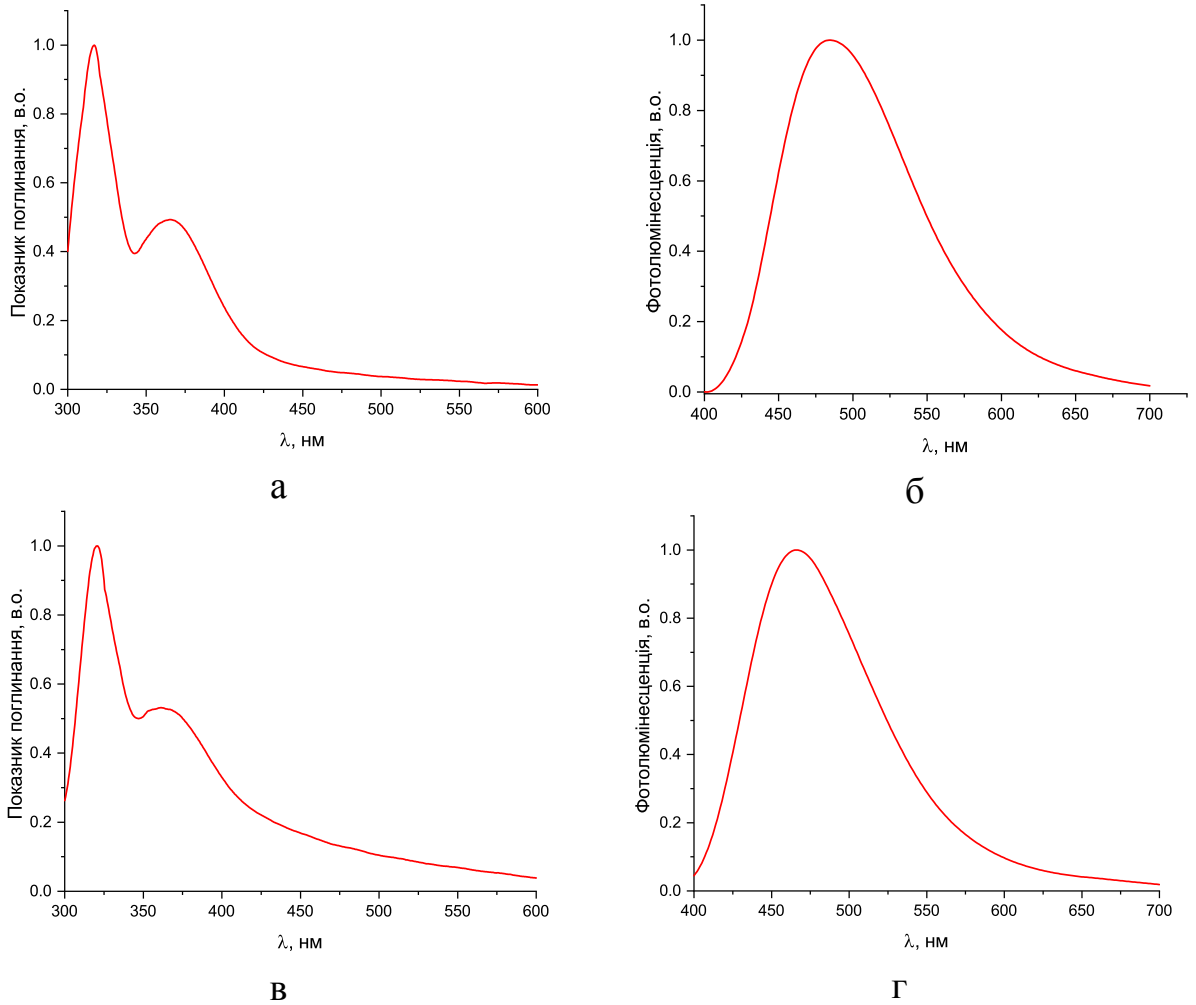


Рисунок 6.1.4 – Спектри абсорбції та фотолюмінесценції чистої плівки СМА (а), (б), відповідно, та з речовиною господаря при співвідношенні концентрацій СМА:DPEPO 20:80% (в), (г), відповідно

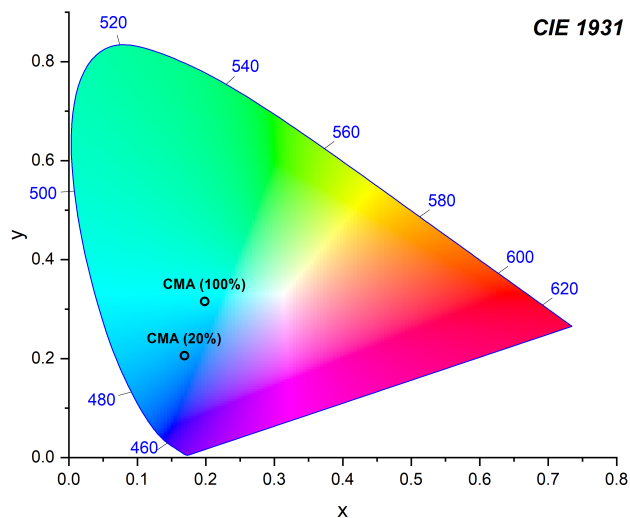


Рисунок 6.1.5 – Візуалізація максимумів випромінювання різних плівок (СМА-100% та СМА:DPEPO 20:80%) за допомогою хроматичної діаграми CIE 1931

Вихідними даними експерименту TCSPC для визначення часу життя флуоресценції досліджуваного зразка є розподіл часу надходження поодиноких фотонів після збудження лазером. Вісь абсцис діаграми відповідає часовому інтервалу з моменту збудження, ординат – кількості фотонів, які надійшли протягом кожного інтервалу часу. Дану залежність апроксимують функцією експоненціального загасання (див. р-ня (6.1.1)), яке дозволяє розрахувати тривалість флуоресценції τ (див. рис. 6.1.6).

$$I(t) = I_{max} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (6.1.1)$$

де $I(t)$ – це інтенсивність флуоресценції як функція часу, I_{max} – початкова інтенсивність, t – час, що минув після тригерної події, а τ – постійна часу загасання, яка є середньою тривалістю флуоресценції.

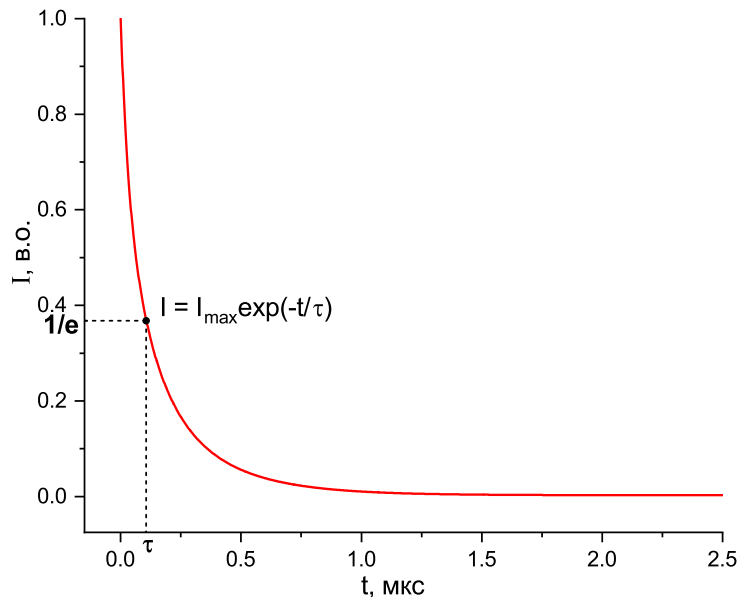


Рисунок 6.1.6 – Ілюстрація залежності експоненціального загасання флуоресценції від часу та визначення її тривалості

Для тонких плівок з наступними співвідношеннями концентрацій речовин СМА:ДРЕРО 10:90%, 20:80%, 50:50% та 100% СМА виміряно час життя флуоресценції методом TCSPC та за допомогою камери ICCD (див. табл. 1). Вихідні дані експерименту TCSPC для усіх плівок показані на рис. 6.1.7 в напівлогарифмічному (а) та в лінійному масштабі (б). Візуальні 3D-дані для розрахунку тривалості сповільненої флуоресценції для плівок стовідсоткової СМА (а) та СМА:ДРЕРО 20:80% (б) зображені на рис. 6.1.8.

Таблиця 1 – Середній час життя сповільненої флуоресценції для різних типів тонких плівок, визначений за допомогою методу TCSPC та ICCD камери

Час життя флуоресценції		
Тип плівки	TCSPC	ICCD
СМА-100%	0,12 мкс	0,11 мкс
СМА:DPEPO 50:50%	0,34 мкс	0,33 мкс
СМА:DPEPO 20:80%	0,38 мкс	0,36 мкс
СМА:DPEPO 10:90%	0,38 мкс	0,36 мкс

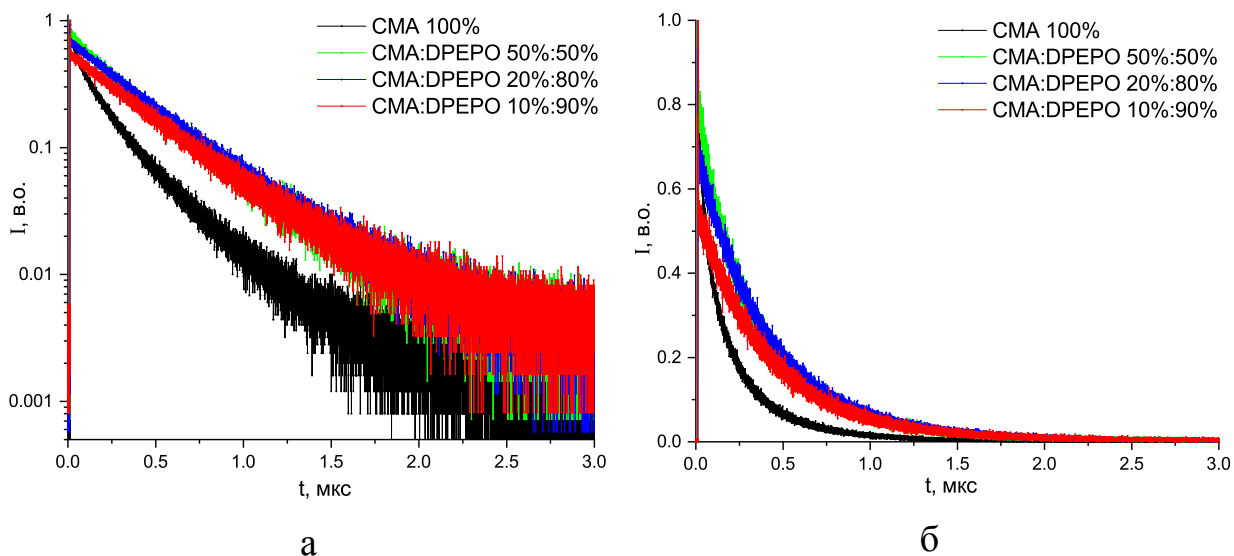


Рисунок 6.1.7 – Вихідні дані експерименту TCSPC для різних тонких плівок в напівлогарифмічному (а) та в лінійному масштабі (б)

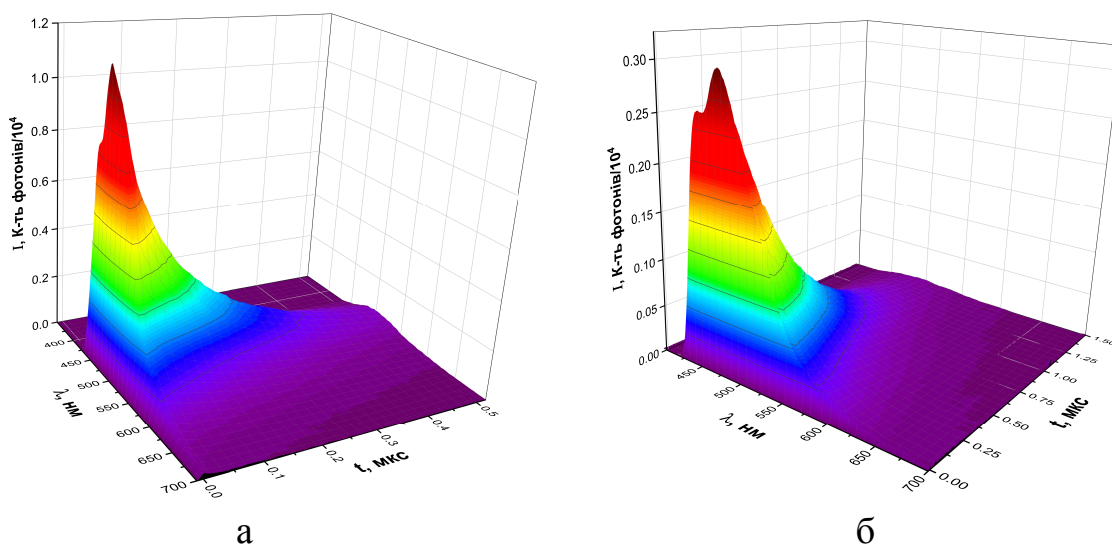


Рисунок 6.1.8 – Вихідні дані вимірювання залежності флуоресценції від часу за допомогою ICCD камери для плівок СМА-100% (а) та СМА:DPEPO 20:80% (б)

6.2 Результати досліджень виготовлених органічних світлодіодів

В цьому розділі наведені та проаналізовані результати вимірювань основних характеристик трьох виготовлених синіх органічних світлодіодів, які відрізняються емісійними шарами. Відмінність досліджуваних світлодіодів полягає в концентрації СМА комплексу в люмінесцентному шарі (100%, 50%, 20%). Архітектура світлодіода, що має лише СМА комплекс в ролі емісійного шару, називатиметься «Host-free» структурою, оскільки в інших двох приладах, емісійний шар утворений спільним, одночасним напиленням речовини господаря (Host) DPPO і гостя СМА комплексу в різних співвідношеннях концентрацій. «Господар-Гість» хімія описана в розділі 6.1.

Вольт-амперна характеристика OLEDs (рис. 6.2.1 (а)) має важливе значення для розуміння поведінки приладу та оптимізації його продуктивності. ВАХ та інтенсивність випромінювання досліджуваного органічного світлодіода виміряно за допомогою джерела живлення Keithley 2400 і кремнієвого каліброваного фотодіода на відстані 44 мм від світлодіода. Вимірюючи залежність густини струму (J) від напруги (U), можна визначити електричні параметри OLED, такі як: напруга ввімкнення, максимальна густина струму та робочий діапазон напруг. Напівлогарифмічне представлення дозволяє виявити важливі особливості кривої $J - U$, такі як нахил і кривизна, які можуть допомогти визначити наявність пасток, бар'єрів або інших особливостей, які впливають на транспортування заряду в приладі. Крім того, крива $J - U$ може надати розуміння основної фізики приладу, наприклад властивостей транспортування заряду та механізмів рекомбінації, а також візуалізувати нелінійності або нестабільності роботи приладу у відповіді струм-напруга. Характеристики $J - U$ OLED-приладів можуть проявляти нелінійність або шум, особливо при низьких значеннях густини струму або коли є наявність короткого замикання.

Для розрахування яскравості випромінювання (кд/м^2) світлодіода, що сприймається оком людини, варто враховувати криву чутливості сприйняття людського ока в різних діапазонах довжин хвиль випромінювання. З експериментальних даних було розраховано інтенсивність випромінювання світлодіода (к-ть фотонів/с/ср), зареєстровану фотодіодом за формулою (6.2.1).

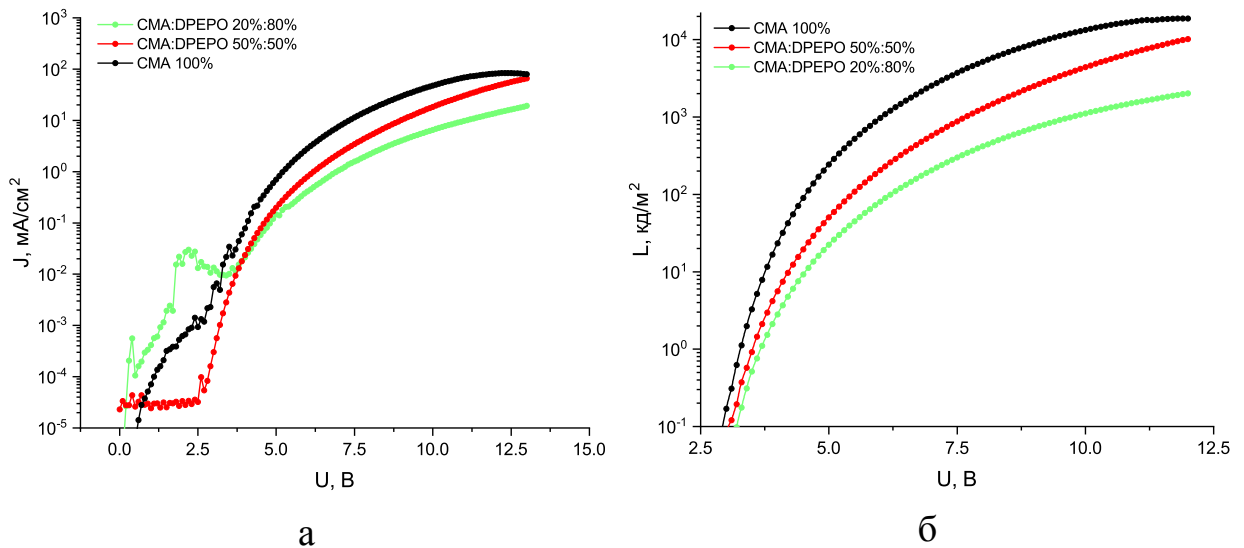


Рисунок 6.2.1 – Залежність густини струму (а) та яскравості (б) від прикладеної напруги для різних OLEDs

$$p = \frac{L_{ph} F d^2}{ACq \times 10^6} \quad (6.2.1)$$

Де L_{ph} – кількість світла (В), зареєстрована фотодіодом; F – фактор калібровки фотодіода (дорівнює одиниці); d – відстань між фотодіодом і світлодіодом (м); A – площа фотодіода (м^2); C – середня квантова ефективність за спектром електролюмінесценції (к-ть електронів/к-ть фотонів); q – заряд електрона (Кл); 10^6 – коефіцієнт для визначення струму від вихідної напруги фотодіода.

Знаючи інтенсивність випромінювання p (к-ть фотонів/с/ср) розраховується яскравість L ($\text{кд}/\text{м}^2$) за формулою (6.2.2), де K – коефіцієнт для врахування перекриття спектра електролюмінесценції і функції чутливості людського ока (лм/к-ть фотонів/с).

$$L = pK \quad (6.2.2)$$

Коефіцієнти і розраховуються за наступними формулами:

$$C = \frac{\int Q(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)d\lambda} \quad (6.2.3)$$

$$K = \frac{\int P(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int \frac{S(\lambda)d\lambda}{hc/\lambda}} \quad (6.2.4)$$

Де λ – довжина хвилі випромінювання світлодіода, $Q(\lambda)$ – квантова ефективність фотодіода при певній довжині хвилі, $S(\lambda)$ – інтенсивність падаючого світла на певній довжині хвилі, $P(\lambda)$ – співвідношення світлового потоку до споживаної потужності, h – стала Планка і c – швидкість світла.

Залежність яскравості (L) від напруги (U) (рис. 6.2.1 (б)) описує зв'язок між напругою, що подається на світлодіод та кількістю світла, випромінюваного приладом. Дана залежність дозволяє аналізувати діапазон напруги, який забезпечує максимальну яскравість, або ідентифікувати будь-які порогові напруги, при яких прилад демонструє небажану поведінку, наприклад, зниження ефективності. За допомогою залежності яскравості від напруги експериментально визначено напругу ввімкнення світлодіода (прикладена напруга, при якій яскравість дорівнює 1 кд/м^2), яку необхідно прикласти для досягнення випромінювання світла світлодіодом. Експериментально встановлено, що для приладів з концентрацією СМА комплексу 100%, 50%, 20% напруга ввімкнення дорівнює 3,25 В, 3,5 В та 3,6 В, що свідчить про коректний підбір матеріалів і незначні енергетичні бар'єри під час інжекції заряду в емісійний шар. Крім того, асимптотичне значення кривої $L-U$, яка перетинає вісь абсцис — це енергія, необхідна неосновному носію для протікання від інжекційного електрода до емісійного шару [29]. Прилади з концентраціями СМА 100%, 50%, 20% демонструють яскравість 100 кд/м^2 при напрузі 4,5 В, 5,45 В та 6,2 В, відповідно. Дані девайси мають високу яскравість в межах $3000-20000 \text{ кд/м}^2$, при напрузі 12 В, яка є значно вищою за типову яскравість дисплеїв електронних приладів ($200-600 \text{ кд/м}^2$).

Однією з найголовніших характеристик є ефективність органічного світлодіода, що дає уявлення про електричні і оптичні властивості, а також дає можливість оцінити продуктивність приладу. Загальна ефективність світлодіода визначається із ефективності за струмом, за потужністю та квантовою зовнішньою ефективністю (рис. 6.2.2). Ефективність за струмом визначається за співвідношенням яскравості випромінювання (кд/м^2) до густини струму (А/м^2), в той час як за потужністю – співвідношенням оптичної потужності (Вт або лм), яку випромінює OLED, до електричної потужності, споживаної приладом (Вт). Зовнішня квантова ефективність (EQE) виражається у % і визначається співвідношенням кількості випромінюваних фотонів до кількості інжекттованих носіїв заряду, що теоретично розрахована за формулою

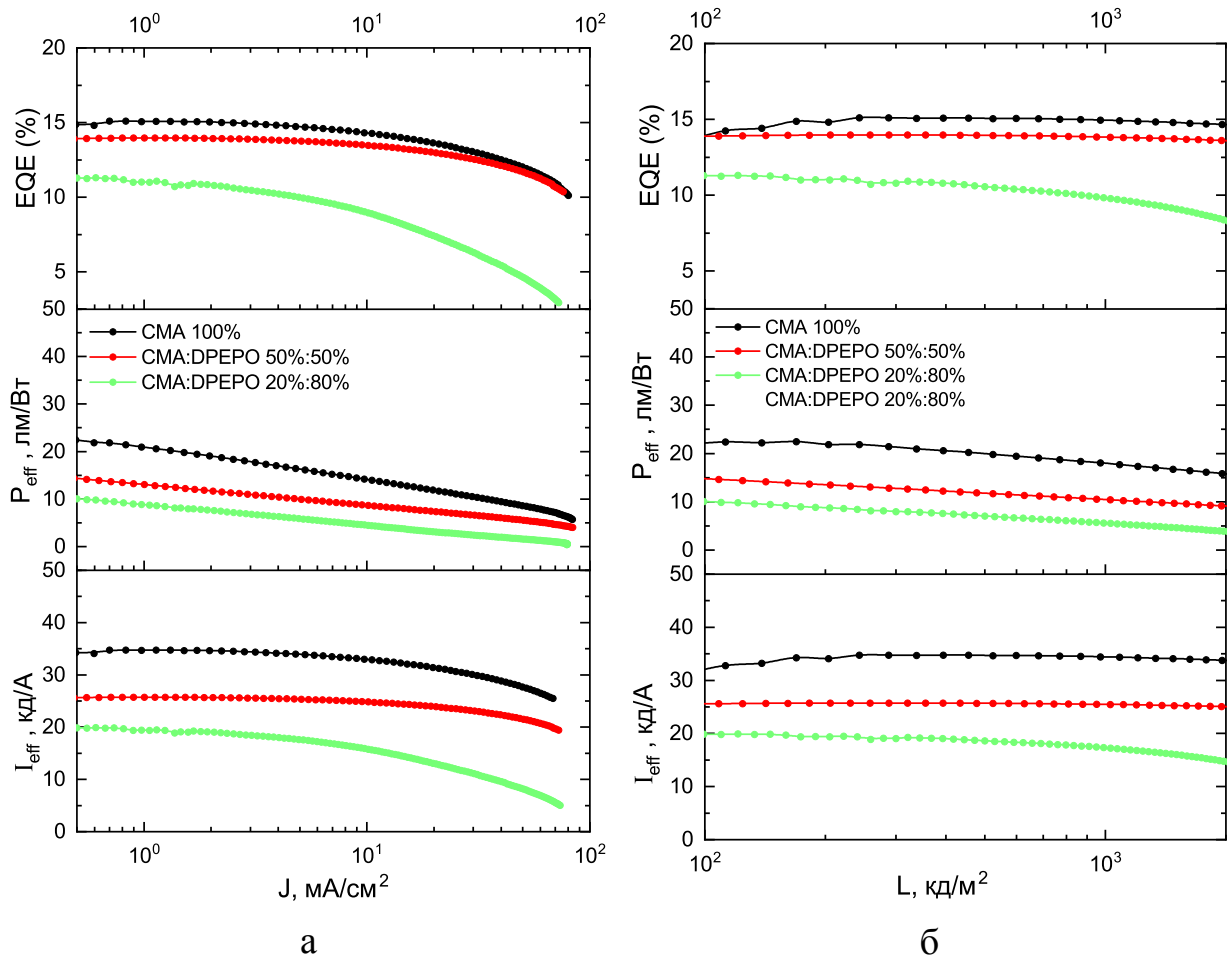


Рисунок 6.2.2 – Залежність ефективності за струмом, за потужністю та квантової зовнішньої ефективності від густини струму (а) та яскравості (б) різних OLEDs

(6.2.5), де I – струм (А).

$$\eta = \frac{pq\pi}{I} \quad (6.2.5)$$

В результаті експериментального дослідження ефективності трьох різних органічних світлодіодів при яскравості 250 кд/м^2 , встановлено, що прилади, які містять СМА комплекс як емісійний шар з концентрацією 100% і 50% , мають схожі характеристики, а їх ефективність за струмом становить 35 кд/А та 26 кд/А , відповідно. Для приладів з концентрацією 100% і 50% СМА максимальні показники ефективності за потужністю відповідають 22 лм/Вт та 13 лм/Вт , відповідно. Максимальна EQE цих приладів становить 15% та 14%, що відповідає досить високій ефективності, оскільки на даний час максимальною ефективністю органічних синіх світлодіодів зі сповільненою флуоресценцією на основі СМА вважається 17,3% для «Host-free» архітектури

та 20,9% з полярною речовиною господаря [21]. Прилад з найменшою концентрацією СМА 20% демонструє гіршу продуктивність по всім показникам ефективності (EQE становить 11%).

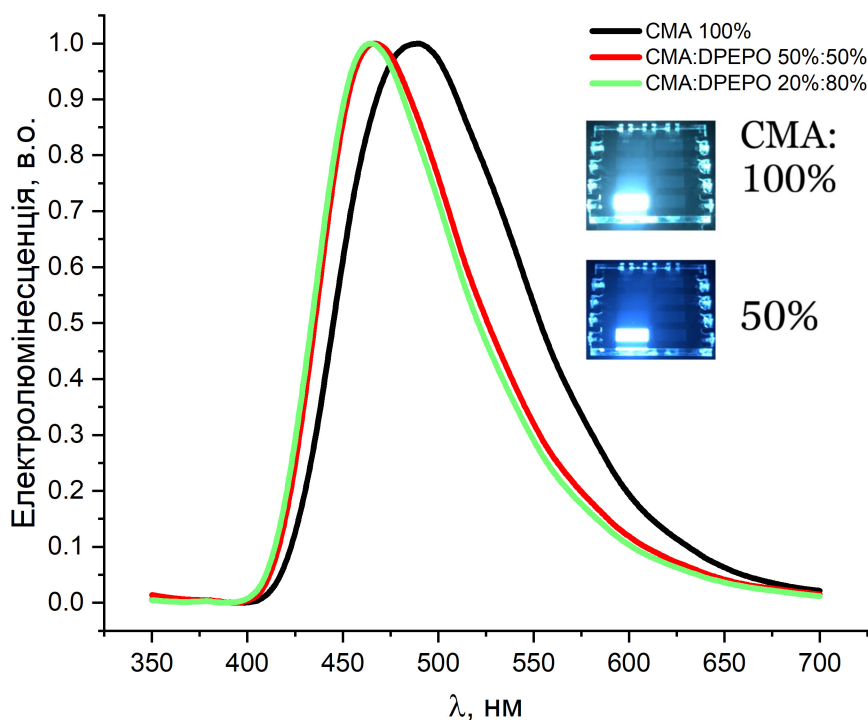


Рисунок 6.2.3 – Спектри електролюмінесценції досліджуваних OLEDs

Оскільки метою даного дослідження є отримання синіх органічних світлодіодів, то спектри електролюмінесценції (рис. 6.2.3) дають основну інформацію щодо випромінювання світлодіодів та можливості оптимізації емісійного шару для отримання бажаної довжини хвилі випромінювання. Спектри електролюмінесценції зареєстровані за допомогою Ocean Optics Flame спектрометра. В результаті аналізу спектрів електролюмінесценції трьох досліджуваних світлодіодів, встановлено, що максимуми випромінювання для світлодіодів з концентрацією СМА 100%, 50% і 20% спостерігаються на довжинах хвиль випромінювання 489 нм, 466,5 нм та 465 нм, відповідно. Це свідчить про те, що додавання господаря DPEPO дозволяє корегувати довжину хвилі випромінювання, зсуваючи максимум випромінювання в короткохвильову область спектру. На рис.6.2.3 наведені фото роботи (при прикладеній напрузі 5 В) органічних світлодіодів з емісійними шарами: СМА 100% та СМА:DPEPO 50%:50%, на яких спостерігається зміна кольору електролюмінесценції від блакитного до синього за допомогою введення господаря DPEPO.

Висновки

Спектроскопічними дослідженнями фотолюмінесценції органічного люмінесцентного матеріалу на основі СМА комплексу встановлено, що характерним діапазоном випромінювання даної речовини є короткохвильова область видимого спектру (в околі 487 нм). Це свідчить про успішність проведеного дослідження, оскільки підтверджено використання СМА комплексу як випромінюючого шару в органічних світлодіодах, які випромінюють світло синього кольору.

Встановлено, що використання матеріалу DPPO як господаря робить можливим корегування випромінювання СМА комплексу, а саме зсув максимуму випромінювання в бік короткохвильової області видимого спектру, для досягнення випромінювання в темно-синьому кольорі. Результати досліджень люмінесцентного матеріалу в розчині толуолу свідчать, що наявність толуолу призводить до зсуву випромінювання досліджуваної речовини в бік довгохвильової області.

Ефективний квантовий вихід фотолюмінесценції є достатньо високим (більше 65%), що свідчить про високу ефективність використання СМА комплексу як люмінесцентного шару для органічних світлодіодів. Проте, результати потребують додаткового уточнення через наявність фактори, що можуть впливати на точність результату, такі як: автоматичне калібрування інтегруючої сфери, рівень інтенсивності випромінювання плівок знаходився близько до нижньої границі динамічного діапазону детектора та можливе мінімальне потрапляння пилу всередину сфери.

Під час дослідження часу життя флуоресценції встановлено, що органічному TADF матеріалу властиві миттєва і сповільнена флуоресценція, час життя яких в межах кількох наносекунд та мікросекунд, відповідно. Під час досліджень твердих плівок з використанням не тільки СМА комплексу, а і з DPPO встановлено, що даний господар збільшує тривалість флуоресценції, що було підтверджено візуалізацією результатів двох експериментів (TCSPC та використання ICCD камери).

Виготовлені органічні світлодіоди з люмінесцентним шаром на основі комплексу СМА зі сповільненою флуоресценцією демонструють блакитне випромінювання. Встановлено, що додавання господаря DPPO до СМА речовини, дозволяє керувати максимумом хвилі випромінювання, зсуваючи його

в короткохвильову область спектру, тобто досягнуто зміну кольору випромінювання з блакитного до темно-синього. Однак, оскільки різниця максимумів випромінювання для світлодіодів з концентрацією господаря 50% та 80% є незначною (466,5 нм та 465 нм, відповідно), тому залежно від того, яка речовина господар чи гість важкодоступна, обидві структури можна використовувати для досягнення темно-синього випромінювання. Однак, варто зазначити, що EQE у них відрізняються (14% і 11% для концентрацій DPPO 50% і 80%, відповідно). Встановлено, що для активації електролюмінесценції достатньо прикласти напругу в діапазоні 3,25-3,6 В. Досліджувані світлодіоди як з «Host-free» архітектурою (з використанням 100% CMA речовини), так і з додаванням господаря DPPO, демонструють зовнішню квантову ефективність в межах 11-15%, що є достатнім показником продуктивності, зважаючи на останні опубліковані результати. Ця характеристика вказує на те, що OLEDs такої структури можуть бути предметом подальших досліджень для отримання високоефективних синіх OLEDs, які можуть бути використані для виготовлення повноколірних OLED-дисплеїв.

Наступні дослідження будуть спрямовані на підвищення квантової ефективності фотолюмінесценції емісійного шару, розрахунок триплет-синглетної енергетичної різниці, аналіз та варіювання архітектури світлодіода, тестування стабільності за часом та температурою, та визначення оптимальних електричних характеристик з метою досягнення високої продуктивності приладу.

Список використаної літератури

- [1] R. Xu, Y. Li, and J. Tang. Recent advances in flexible organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, 4:9116–9142, 2016. doi: 10.1039/C6TC03230C.
- [2] C. Hippola, R. Kaudal, E. Manna, T. Xiao, A. Peer, R. Biswas, D. Slafer, T. Trovato, J. Shinar, and R. Shinar. Enhanced light extraction from oleds fabricated on patterned plastic substrates. *Advanced Optical Materials*, 6, 01 2018. doi: 10.1002/adom.201701244.
- [3] T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, and F. Dumur. Thermally activated delayed fluorescence emitters for deep blue organic light emitting diodes: A review of recent advances. *Applied Sciences*, 8(4), 2018. ISSN 2076-3417. doi: 10.3390/app8040494.
- [4] J. Xiao, Z.Y. Lü, X.K. Liu, Y.F. Han, and L.R. Zheng. Highly efficient green and red phosphorescent oleds using novel bipolar blue fluorescent materials as hosts. *Synthetic Metals*, 193:89–93, 2014. ISSN 0379-6779. doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.04.001>.
- [5] L. J. Rothberg and A. J. Lovinger. Status of and prospects for organic electroluminescence. *Journal of Materials Research*, 11(12):3174–3187, 1996. doi: 10.1557/JMR.1996.0403.
- [6] M. A Baldo, M. E Thompson, D. F O'Brien, and S. R Forrest. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 395:151–154, 1998. doi: 10.1038/25954.
- [7] T. Nakagawa, S. Ku, K. Wong, and C. Adachi. Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor–acceptor structure. *Chem. Commun.*, 48:9580–9582, 2012. doi: 10.1039/C2CC31468A.
- [8] X. Yin, Y. He, X. Wang, Z. Wu, E. Pang, J. Xu, and J. Wang. Recent advances in thermally activated delayed fluorescent polymer—molecular designing strategies. *Frontiers in Chemistry*, 8, 2020. ISSN 2296-2646. doi: 10.3389/fchem.2020.00725.

- [9] S. Schmidbauer, A. Hohenleutner, and B. König. Chemical degradation in organic light-emitting devices: Mechanisms and implications for the design of new materials. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25, 04 2013. doi: 10.1002/adma.201205022.
- [10] D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, and T. Baumann. From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chem.*, 17:1988–2011, 2015. doi: 10.1039/C4GC02195A.
- [11] F. Dias, T. J. Penfold, and A. P. Monkman. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods and Applications in Fluorescence*, 5(1):012001, mar 2017. doi: 10.1088/2050-6120/aa537e.
- [12] Perrin, F. La fluorescence des solutions - induction moléculaire. - polarisation et durée d'émission. - photochimie. *Ann. Phys.*, 10(12):169–275, 1929. doi: 10.1051/anphys/192910120169.
- [13] G. N. Lewis, D. Lipkin, and T. T. Magel. Reversible photochemical processes in rigid media. a study of the phosphorescent state. *Journal Of The American Chemical Society*, 63:3005–3018, 1941. doi: 10.1021/ja01856a043.
- [14] C. A. Parker and C. G. Hatchard. Triplet-singlet emission in fluid solutions. phosphorescence of eosin. *Trans. Faraday Soc.*, 57:1894–1904, 1961. doi: 10.1039/TF9615701894.
- [15] C. A. Parker and T. A. Joyce. Activation-controlled delayed fluorescence of benzil. *Chem. Commun. (London)*, pages 1421–1422, 1968. doi: 10.1039/C19680001421.
- [16] F. Wilkinson and A.R. Horrocks. Phosphorescence and delayed fluorescence of organic substances. *Bowen EJ (ed) Luminescence in chemistry. Van Nostrand, London*, page 116–153, 1968.
- [17] H. Uoyama, K. Goushi, and K. Shizu. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, pages 234–238, 2012. doi: 10.1038/nature11687.

- [18] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. ISBN 0-9678550-9-8.
- [19] E. Kim, J. Park, M. Jun, H. Shin, J. Baek, T. Kim, S. Kim, and J. Lee. Highly efficient and stable deep-blue organic light-emitting diode using phosphor-sensitized thermally activated delayed fluorescence. *Science Advances*, 8(41):eabq1641, 2022. doi: 10.1126/sciadv.abq1641.
- [20] Penfold, T.J. On predicting the excited state properties of thermally activated delayed fluorescence emitters. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(24): 13535–13544, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03530.
- [21] P. Conaghan, C. Matthews, F. Chotard, s. Jones, N. Greenham, M. Bochmann, D. Credginton, and A. Romanov. Highly efficient blue organic light-emitting diodes based on carbene-metal-amides. *Nature Communications*, 11, 04 2020. doi: 10.1038/s41467-020-15369-8.
- [22] D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. A. Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, and D. Credginton. High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides. *Science*, 356(6334):159–163, 2017. doi: 10.1126/science.aah4345.
- [23] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, and G. Bertrand. Stable cyclic (alkyl)(amino)carbenes as rigid or flexible, bulky, electron-rich ligands for transition-metal catalysts: a quaternary carbon atom makes the difference. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 44(35):5705—5709, September 2005. ISSN 1433-7851. doi: 10.1002/anie.200501841.
- [24] *Organic evaporation*. Angstrom Engineering. <https://angstromengineering.com/tech/resistive-thermal-evaporation/organic-evaporation/>.
- [25] *Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer UV-3600 Plus*. Shimadzu. https://www.shimadzu.eu/sites/shimadzu.seg/files/A-GB-14021_PR_UV-3600_Plus_1.pdf.

- [26] D.R. Baer and S. Thevuthasan. Chapter 16 - characterization of thin films and coatings. In Martin Peter M., editor, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, pages 749–864. William Andrew Publishing, Boston, third edition edition, 2010. ISBN 978-0-8155-2031-3. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00016-8>.
- [27] *FLS980 Spectrometer*. The Edinburgh Instruments. <https://www.edinst.com/wp-content/uploads/2015/04/FLS980-Spectrometer.pdf>.
- [28] C. Valdés, L. M. Toledo, and J. Rebek. Structure and selectivity of a small dimeric encapsulating assembly. *Chemistry Europe*, 2:989–991, 1996. doi: 10.1002/chem.19960020814.
- [29] D. Vaufrey. *OLED Characterization*, chapter 3, pages 53–94. John Wiley Sons, Ltd. ISBN 9781119004745. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119004745.ch3>.

Додаток

ХІМІЧНІ НАЗВИ ВИКОРИСТАНИХ РЕЧОВИН

DPPO – Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide.

ТАРС – 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane.

o-CBP – 2,2'-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl.

TSPO1 – diphenyl[4-(triphenylsilyl)phenyl]phosphine oxide.

LiF – Lithium Fluoride.

ITO – Indium Tin Oxide.